

Окислительно-гравиметрическая порометрия макропористого кремния

© А.А. Нечитайлов*[¶], Е.В. Астрова*, Ю.А. Кукушкина*, С.Ю. Каменева[†]

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия¹

[†] Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 февраля 2006 г. Принята к печати 9 марта 2006 г.)

Предложен и опробован простой неразрушающий метод определения площади внутренней поверхности, пористости, диаметра и плотности пор в макропористом кремнии со сквозными каналами. Пористость p находят из потери массы в процессе анодирования, площадь поверхности на единицу объема S_v — из массы двуоксида кремния, образующейся на поверхности пор в результате термического окисления. Приводятся соотношения для определения средних диаметра d и плотности пор N из полученных p и S_v . Проведены исследования удельной площади поверхности и пористости в зависимости от удельного сопротивления исходного n -Si в диапазоне $\rho = 3\text{--}25$ Ом·см в образцах с упорядоченной и самоорганизующейся решеткой макропор. Полученные значения лежат в диапазоне $p = 27\text{--}50\%$, $S_v = 2800\text{--}6000$ см²/см³, $d = 1.9\text{--}6.5$ мкм, $N = 1.4\text{--}10 \cdot 10^6$ см⁻² и согласуются с данными микроскопических исследований.

PACS: 61.43.Gt, 81.05.Rm, 81.65.Mg

1. Введение

Общая и удельная площадь поверхности образцов макропористого кремния [1] наряду с диаметром и периодом решетки пор является важной метрологической характеристикой этого материала. В свете возросшего в последнее время интереса к пористому кремнию как к перспективному материалу электродов портативных топливных элементов [2–4] знание общей и удельной площади поверхности является совершенно необходимым для аттестации образцов, а также для разработки путей получения материалов и изделий с контролируемыми свойствами. В то время как внутренняя площадь поверхности пор в материале с упорядоченной решеткой легко может быть определена расчетным путем, исходя из периода решетки и диаметра каналов (либо пористости), нахождение площади поверхности в макропористом кремнии с неупорядоченной решеткой оказывается сложнее.

Специфика образцов макропористого кремния — в относительно небольшой удельной площади поверхности макропор и относительно небольшом размере самих образцов. Это накладывает определенные ограничения на традиционные методы, основанные на адсорбции газов (в частности, азота), такие как метод БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер), обычно используемый для определения поверхности дисперсных и пористых материалов [5]. Дело в том, что для получения достаточно точных результатов в классическом методе БЭТ, например на установке типа ASAP 2020 фирмы Micromeritics, для очень малых размеров поверхности необходимо, чтобы измеряемый образец имел массу порядка 3–5 г пористого материала. Если учесть, что макропористый кремний

толщиной ~ 200 мкм и площадью порядка 1 см² весит всего несколько десятков миллиграмм, то становится понятным, что метод БЭТ плохо подходит для характеристики отдельных образцов макропористого кремния.

Предлагаемый метод определения площади поверхности S основан на термическом окислении внутренней поверхности пор и измерении массы и толщины образовавшейся пленки SiO₂. Площадь поверхности может быть найдена с помощью двух взвешиваний: до и после окисления, либо окисленного образца и образца после стравливания оксидной пленки. Метод позволяет найти удельную площадь поверхности S_v в образцах со сквозными каналами при известной площади пористой части (обычно это круг диаметра D). Он хорошо сочетается с гравиметрическим методом определения пористости p [6], который для случая сквозных каналов не требует растворения пористого слоя, так как глубина пор равна толщине образца и может быть легко измерена. Зная p и S_v и полагая, что поры цилиндрические с осью, перпендикулярной поверхности образца, можно легко рассчитать средние значения диаметра пор d , их плотности N и расстояния между макропорами a , т.е. получить микроскопические характеристики материала.

2. Основные соотношения

Пусть кремниевый образец произвольной формы (рис. 1) с исходной массой M и толщиной L подвергся электрохимическому травлению в области диаметром D . После механического удаления подложки (вскрытия пор) его толщина уменьшилась до l . Масса пористого образца со вскрытыми порами равна m_0 . Затем он подвергся термическому окислению, в результате чего его масса возросла до $m_{\text{ок}}$, а после удаления окисла

[¶] E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

¹ По заказу и при поддержке Национальной инновационной компании „Новые энергетические проекты“.

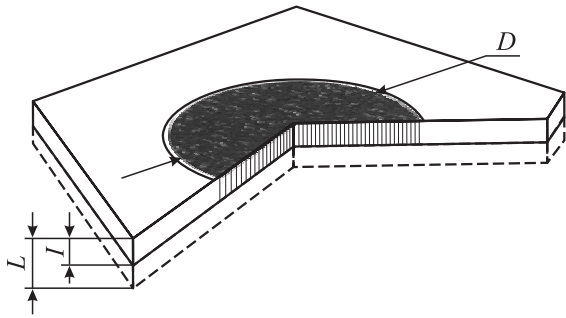


Рис. 1. Схематическое изображение образца с макропористой областью.

уменьшилась до значения m . Отметим, что для экспериментального нахождения перечисленных величин требуются лишь аналитические весы и толщиномер. Пористость образца

$$p = (\rho_{\text{Si}} - \rho_{\text{por}}) / \rho_{\text{Si}}, \quad (1)$$

где ρ_{Si} — плотность кремния = 2.33 г/см³, ρ_{por} — плотность пористого кремния. Исходная масса образца

$$M = \rho_{\text{Si}}AL, \quad (2)$$

где A — площадь образца. Конечная масса

$$m = 0.25\rho_{\text{por}}l\pi D^2 + \rho_{\text{Si}}l(A - 0.25\pi D^2). \quad (3)$$

Умножив обе части (2) на отношение толщин $l/L = k$ и вычтя из него (3), получим формулу для расчета пористости

$$p = \frac{kM - m}{0.25\pi D^2 \rho_{\text{Si}}l}. \quad (4)$$

Масса окисла, стравленного с образца

$$m_{\text{ox}} - m = \rho_{\text{SiO}_2}tS + 2\rho_{\text{SiO}_2}t(A - 0.25\pi D^2), \quad (5)$$

где t — толщина окисла, которую определяют на непористом полированном крае образца, например, по цвету [7], $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2$ г/см³ — плотность пленки двуокиси кремния. Из (5) и (2) получаем полную площадь внутренней поверхности пор

$$S = \frac{m_{\text{ox}} - m}{\rho_{\text{SiO}_2}t} - 2 \left(\frac{M}{\rho_{\text{Si}}L} - \frac{\pi D^2}{4} \right). \quad (6)$$

Отсюда удельная площадь поверхности пор на единицу массы

$$S_m = \frac{S}{0.25\pi D^2 l \rho_{\text{Si}}(1 - p)}, \quad (7)$$

и на единицу объема

$$S_v = \frac{4S}{\pi D^2 l}. \quad (8)$$

Можно также рассчитать пористость образца до окисления p_0 , заменив в (4) m на m_0 . Для расчета площади поверхности по разности между массой образца

до и после окисления следует учесть, что при образовании SiO_2 прибавление массы обусловлено двумя атомами кислорода, а кремний расходуется из подложки. А именно, масса SiO_2 больше, чем измеренная масса присоединившегося кислорода в 1.88 раза, что равно отношению массы молекулы SiO_2 60.09 к массе двух атомов кислорода 32:

$$S = 1.88 \frac{m_{\text{ox}} - m_0}{\rho_{\text{SiO}_2}t} - 2 \left(\frac{M}{\rho_{\text{Si}}L} - \frac{\pi D^2}{4} \right). \quad (9)$$

При получении этих соотношений делалось допущение, что толщина окисла на стенках пор такая же, как и на плоской поверхности. Если считать также, что поры представляют собой вертикальные цилиндрические каналы диаметром d , а их поверхностная плотность равна N , то из соотношений

$$p = \frac{\pi d^2}{4} N \quad (10)$$

и

$$S_v = \pi d N \quad (11)$$

легко найти средний диаметр пор

$$d = \frac{4p}{S_v} \quad (12)$$

и среднюю плотность пор на единицу площади

$$N = \frac{S_v^2}{4\pi p} = \frac{S_v}{\pi d}. \quad (13)$$

Расстояние между порами в упорядоченной треугольной решетке $a = \frac{1}{\sqrt{0.874N}}$. Неупорядоченный макропористый кремний можно также характеризовать средним расстоянием между центрами соседних пор, приписав им этот тип „решетки“. Применив к ним последнее соотношение, получаем

$$a = 3.77 \frac{\sqrt{p}}{S_v}. \quad (14)$$

Отметим, что для нахождения p , S_m , S_v и других параметров мембраны не требуется знать полную площадь образца A (образец может быть произвольной формы) и, главное, не надо разрушать образец. Более того, процесс окисления можно совместить с операцией диффузионного легирования макропористого кремния. Данный метод по чувствительности существенно превосходит адсорбционный метод, используемый в классическом варианте, например, на установке ASAP 2020.

3. Эксперимент

В центре образцов n -Si, ориентированного в плоскости (100), формировалась круглая пористая область диаметром $D = 16$ мм. Электрохимическое травление проводилось в 4% растворе HF при подсветке с обратной

Таблица 1. Параметры образцов с самоорганизующимися макропорами, полученными из *n*-Si с удельным сопротивлением 15 Ом·см

Номер образца →	6Oct-y1		7Oct-y1	10Oct-y1	21D-y1 (упорядоченная решетка, фотошаблон АТ-16)	
	гравиметрические данные	данные микроскопии			гравиметрические данные	данные микроскопии
<i>L</i> , мкм	350		350	350	300	
<i>M</i> , мг	341.35		313.50	336.8	264.35	
<i>D</i> , мм	15.5		15.5	15.5	14	
<i>l</i> , мкм	195		190	200	145	
<i>m</i> ₀ , мг	150.65		140.45	153.45	105.35	
<i>p</i> ₀ , %					43	
<i>m</i> _{ок} , мг	156.50		144.50	157.15	106.05	
<i>m</i> , мг	146.70		137.65	150.60	104.15	
<i>t</i> , мкм	0.27		0.27	0.27	0.11	
<i>p</i> , %	50.56		38.92	47.34	45.4	35.1
<i>S</i> , см ²	165		115	110	78.51	
<i>S</i> _v , см ² /см ³	4486		3209	2916	3520	2810
<i>d</i> , мкм	4.51	4.36	4.85	6.49	5.16	5
<i>N</i> , см ⁻²	3.17 · 10 ⁶	1.64 · 10 ⁶	2.10 · 10 ⁶	1.43 · 10 ⁶	2.2 · 10 ⁶	1.79 · 10 ⁶ *
<i>a</i> , мкм	6.01	8	7.37	8.94	7.22	8*

Примечание. * Величины заданы треугольной решеткой фотошаблона.

стороны пластины [1], плотность тока поддерживалась постоянной и составляла $j = 6 \text{ мА/см}^2$ при напряжении на ячейке $U = 3.0 \text{ В}$. Нуклеация пор в образцах с неупорядоченной решеткой происходила в результате процесса самоорганизации. Для получения упорядоченной решетки использовались затравочные ямки, которые создавались на поверхности образца щелочным травлением через окисную маску. Упорядоченный макропористый кремний был изготовлен при использовании фотошаблона с треугольной решеткой АТ-16, период которой составляет $a = 8 \text{ мкм}$. После травления на глубину 150–250 мкм поры вскрывали путем полировки обратной стороны образца. Окисление проводилось как в процессе диффузионного легирования фосфором при $T = 1100^\circ\text{C}$, так и просто на воздухе, после чего образовавшийся окисел удаляли в плавиковой кислоте. Образцы взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.00005 г. Толщина образцов измерялась с помощью пружинного толщиномера с индикаторной головкой (цена деления 10 мкм). Толщину SiO₂ определяли по цвету полированной поверхности на краю образца.

4. Результаты и обсуждение

Результаты гравиметрических измерений для трех образцов макропористого кремния с неупорядоченной решеткой и одного с упорядоченной приведены в табл. 1. Найденные из них по приведенным выше формулам значения диаметра, плотности пор и расстояния a также внесены в таблицу. На рис. 2 показано изображение в оптическом микроскопе образца 21D-y1 с упорядо-

ченной решеткой, из которого определен диаметр пор $d = 5 \text{ мкм}$. В последнем столбце таблицы приведены рассчитанные для этого диаметра значения p и S_v . На рис. 3 приведено изображение в сканирующем электронном микроскопе лицевой и обратной стороны образца 6Oct-y1 с неупорядоченной решеткой. Полученные из них средние значения диаметра и плотности пор включены в третий столбец табл. 1. Сравнение параметров, найденных с помощью микроскопии, с величинами, полученными гравиметрическим методом, указывает на неплохое их согласие, учитывая то, что микроскопия дает информацию о небольшом участке образца, а гравиметрия — средние величины по всей протравленной площади. Отметим, что данные, полученные с исполь-

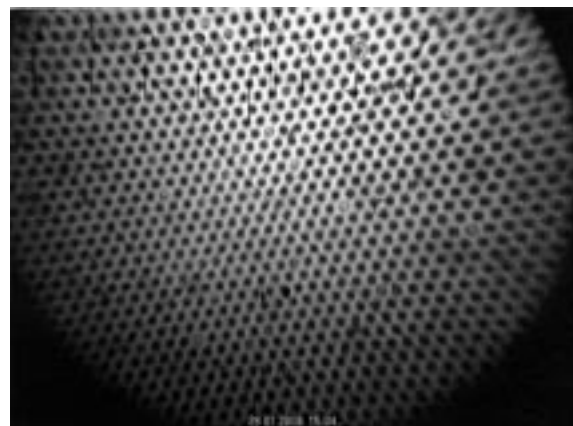


Рис. 2. Обратная сторона образца 21D-y1 с упорядоченной треугольной решеткой пор (период 8 мкм). Изображение в оптическом микроскопе.

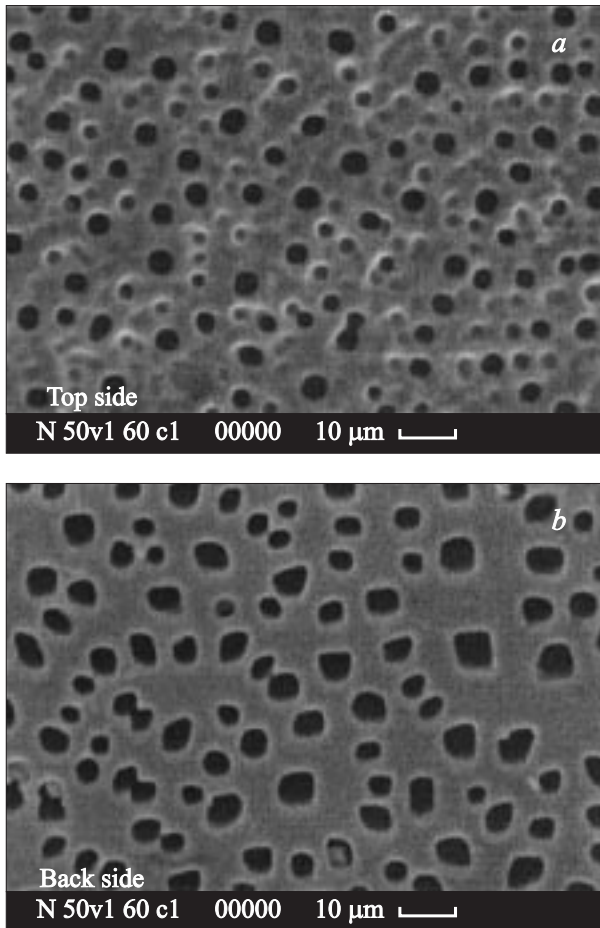


Рис. 3. SEM-изображения образца 6Oct-y1 с самоорганизующимися порами. *a* — поверхность со стороны травления, *b* — обратная сторона.

зованием метода БЭТ, дали завышенную \sim в 5 раз величину S_m , что обусловлено большой ошибкой при исследовании образцов с малой пористостью и порами большого диаметра на установке ASAP 2020.

Таблица 2. Средние значения параметров для девяти образцов с неупорядоченными порами в зависимости от удельного сопротивления исходного *n*-Si (плотность тока травления $j = 6 \text{ mA/cm}^2$, $D = 16 \text{ мм}$)

ρ исходного Si, Ом·см	Порис- тость p , %	S_v , см ² /см ³	N , см ⁻²	d , мкм	a , мкм	d/a
3	27	5700	$9.6 \cdot 10^6$	1.89	3.44	0.55
15	35	3540	$2.8 \cdot 10^6$	3.95	6.30	0.63
23	45	2900	$1.5 \cdot 10^6$	6.21	8.72	0.71

С помощью предложенного метода были проведены исследования образцов с разным удельным сопротивлением исходного материала. Полученные средние величины по нескольким образцам для случая самоор-

ганизуемых пор представлены в табл. 2. Из рис. 4 и 5 видно, что при использованном режиме электрохимического травления кремния ($j = \text{const}$) пористость растет по мере увеличения ρ , а удельная площадь внутренней поверхности уменьшается. Плотность пор N уменьшается с увеличением ρ исходного кремния, а среднее расстояние между ними соответственно растет. Заметим, что пористость не зависит от абсолютного значения плотности пор, а определяется относительной величиной d/a , например, в случае треугольной решетки $p = 0.9(d/a)^2$. Из табл. 2 видно, что по мере увеличения ρ отношение диаметра каналов к среднему расстоянию d/a растет, что обуславливает увеличение пористости. Площадь внутренней поверхности представима в виде $S_v = 1.07\pi(d/a)\sqrt{N}$, откуда видно, что кроме d/a в нее входит множитель \sqrt{N} . Влияние последнего превалирует, что приводит к уменьшению S_v в образцах с более высоким удельным сопротивлением, несмотря на увеличение d/a .

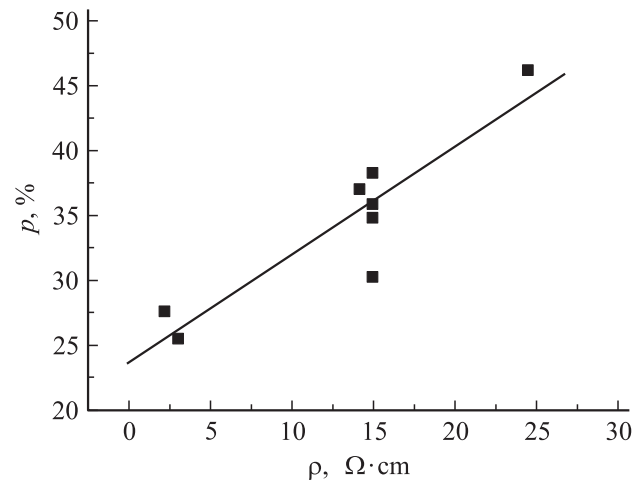


Рис. 4. Зависимость пористости образцов с самоорганизующейся „решеткой“ от удельного сопротивления исходного кремния.

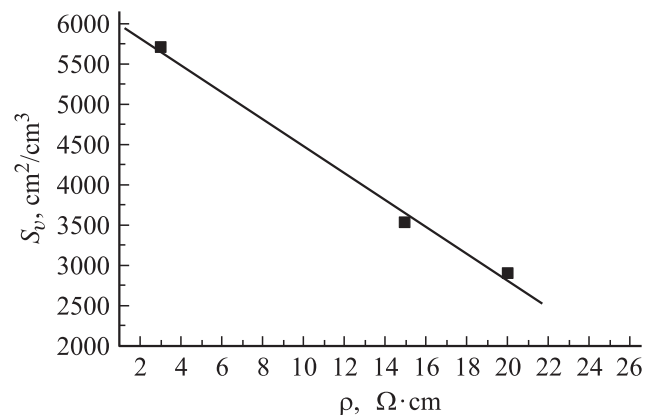


Рис. 5. Зависимость удельной площади поверхности самоорганизующихся макропор от исходного удельного сопротивления материала.

5. Заключение

Таким образом:

1. Разработан простой неразрушающий метод контроля площади внутренней поверхности образцов макропористого кремния. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать образцы, имеющие удельную внутреннюю площадь поверхности порядка $10^3 \text{ см}^2/\text{см}^3$ при площади пористой части $\sim 1 \text{ см}^2$ и толщине $\sim 100 \text{ мкм}$.

2. Метод был использован для исследования площади внутренней поверхности, пористости и микроскопических характеристик кремниевых мембран со сквозными каналами в зависимости от удельного сопротивления исходного $n\text{-Si}$ для регулярной и неупорядоченной решеток.

Авторы благодарят А.В. Нащекина за электронно-микроскопические исследования образцов.

Список литературы

- [1] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002) p. 277.
- [2] H.L. Maynard, J.P. Meyers. *Small Fuel Cells 2000: 2nd Annual Small Fuel Cells and Battery Technologies for Portable Power Applications Int. Symp.* (New Orleans).
- [3] L. Ohlsen. *Extended Abstracts 4th Int. Conf. Porous Semiconductors — Science and Technology*, Cullera-Valencia, Spain 14–19.03.2004, ed. by L. Canham, A. Nissipoulou, V. Parkhulik, Abstract I–3.
- [4] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel. *J. Micromech. Microeng.*, **15**, S179 (2005).
- [5] Т.Г. Плаченов, С.Д. Колесенцев. *Порометрия* (Л., Химия, 1988) с. 100.
- [6] A. Halimaoui. Porous Silicon: material processing, properties and applications. In: *Porous Silicon. Science and Technology. Winter school*. Les Houches, 1994, ed. by J.C. Vial, J. Derrien (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Les Editions de Physique les Ulis, 1995) p. 38.
- [7] Р. Бургер, Р. Донован. *Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия* (М., Мир, 1969). [Пер. с англ.: В.Н. Мордкович, Ф.П. Пресс] с. 99.

Редактор Л.В. Беляков

Oxidative-gravimetric porometry of macroporous silicon

A.A. Nechitailov*, E.V. Astrova*, Ju.A. Kukushkina*, S.Yu. Kameneva[†]

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[†] St. Petersburg University of Informatics,
Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract A simple nondestructive method to find internal surface area, porosity, pore diameter and pore density in macroporous silicon has been proposed and tested. Porosity is obtained from the mass loss under anodization, the surface area per volume unit S_v is determined from the silicon dioxide mass that is formed on the pore surface as a result of thermal oxidation. Formulae are given for the calculation of an average pore diameter d and the pore density N from the obtained S_v and p . The dependence of specific surface area and porosity on the resistivity of the initial $n\text{-Si}$ in the $\rho = 3\text{--}25 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ range has been found for samples of regular and self-organized macropore „lattices“. The values obtained are within the limits of $p = 27\text{--}50\%$, $S_v = 2800\text{--}6000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $d = 1.9\text{--}6.5 \text{ }\mu\text{m}$, $N = 1.4\text{--}1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$, being in good agreement with the microscopic data.