

УДК 621.315.592

## Кинетика образования трещин в пористом кремнии

© Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
360004 Нальчик, Россия

(Получена 5 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование образования трещин в пористом кремнии, полученном электрохимическим способом. Обнаружено, что кинетика растрескивания пористого кремния описывается  $s$ -образным распределением Вейбулла. Данный факт, по-видимому, имеет неспецифический (общий) характер и может проявляться при образовании трещин в других твердых пористых материалах.

### 1. Введение

Пористый кремний ( $por$ -Si) является перспективным материалом для создания устройств микроэлектроники, оптоэлектроники и микросистемной техники. Несмотря на многообещающие перспективы, широкого применения  $por$ -Si пока не получил. Одной из основных причин, препятствующих активному использованию  $por$ -Si, является его временная нестабильность, которая в конечном итоге ведет к деградации эксплуатационных параметров функциональных структур. Свойства  $por$ -Si зависят от многих факторов и определяются особенностями технологии получения, исходными микроструктурными параметрами пористого слоя, условиями хранения и т.д. Одним из проявлений структурной деградации, вызываемой механическими напряжениями в пористом слое, является процесс растрескивания. С точки зрения термодинамики данный процесс является неравновесным и необратимым; в конечном итоге он приводит к релаксации пористой структуры кремния.

Исследования деградационных процессов в течение длительных интервалов времени для установления зависимостей между структурными, электрофизическими и оптическими характеристиками  $por$ -Si проводились на недостаточном уровне. Можно выделить работы [1,2], в которых изучались процессы деградации  $por$ -Si. Было отмечено, что деградационные процессы в  $por$ -Si тесно связаны с механическими напряжениями и действием капиллярных сил в порах и приводят к значительному изменению люминесцентных свойств. Однако, по нашему мнению, целесообразно провести более детальные экспериментальные и теоретические исследования.

Настоящая статья посвящена исследованию кинетики трещинообразования в слоях  $por$ -Si различной толщины, полученных методом электрохимического травления. Предлагается теоретическая модель, позволяющая описать экспериментальные результаты по кинетике растрескивания.

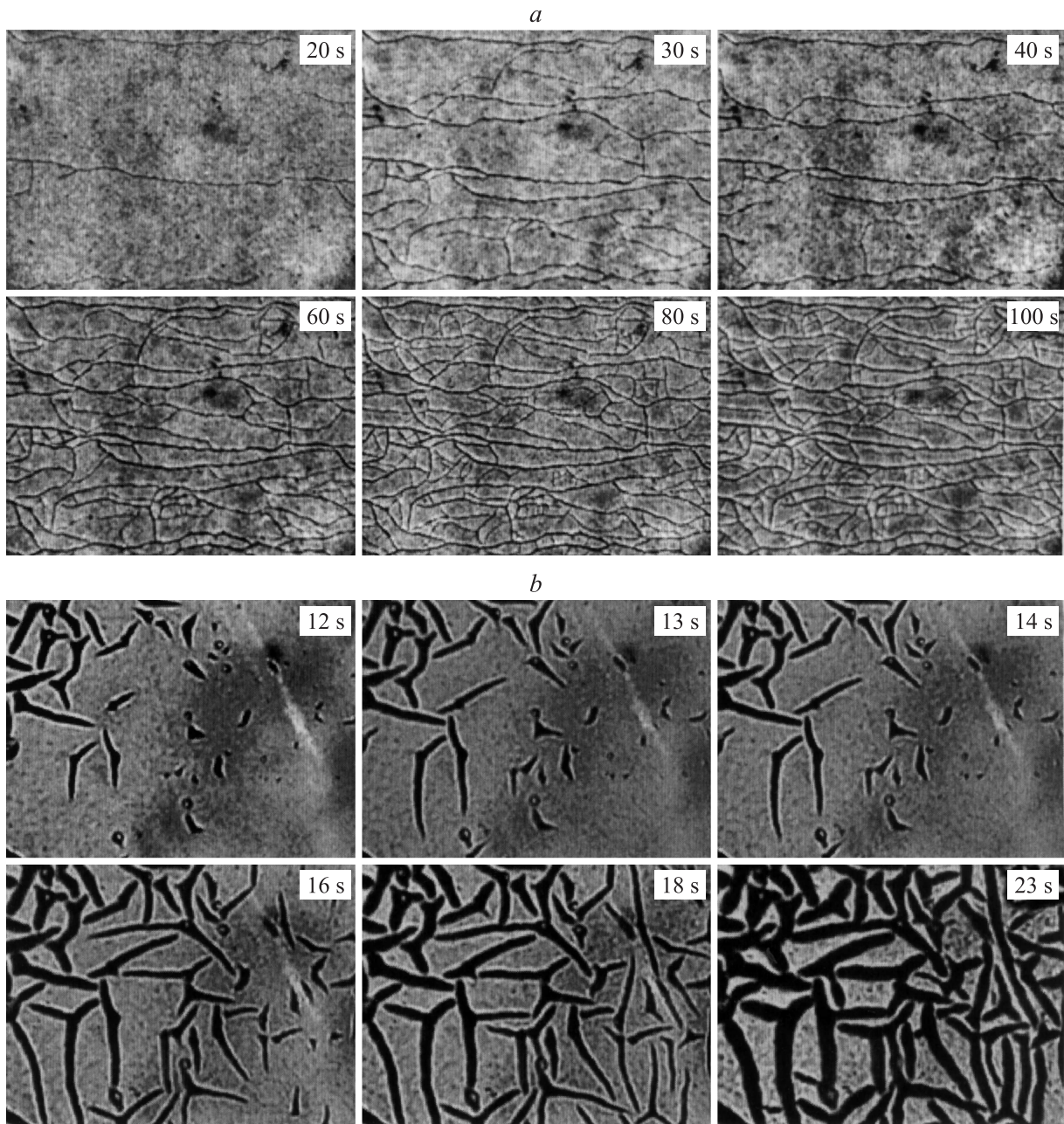
### 2. Методика эксперимента

Экспериментальные структуры  $por$ -Si были получены методом электрохимического травления. В качестве

исходных заготовок использовались пластины монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $8\text{--}10\text{ Ом}\cdot\text{см}$ , кристаллической ориентацией (100) и толщиной  $\sim 380\text{ мкм}$ . Для снятия поверхностного оксида кремния заготовки обрабатывались в 5%-м водном растворе плавиковой кислоты в течение 10 мин и промывались в деионизованной воде. Затем структуры подвергались вакуумной сушке при температуре  $150\text{--}200^\circ\text{C}$ , после чего на одну из сторон кремниевой пластины вакуумно-термическим испарением напыляли алюминиевую пленку толщиной  $\sim 1\text{ мкм}$ . С целью уменьшения контактного сопротивления перехода алюминий–кремний структуры отжигались в вакууме при давлении  $10^{-2}\text{ Па}$  и температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Электрохимическое травление кремниевых структур проводили на постоянном токе в электрохимической ячейке вертикального типа с платиновым сетчатым катодом. Электролит для анодирования представлял собой раствор плавиковой кислоты (40%) и этанола (96%) в соотношении 1:1 объемом 200 мл при площади зоны травления  $1\text{ см}^2$ . Расстояние между кремниевым и платиновым электродами не превышало 2 см. Процесс травления проводился при непрерывном перемешивании электролита в условиях естественного освещения. По завершению анодирования образцы промывались в деионизованной воде и помещались в ячейки с этиловым спиртом для исключения растрескивания. По описанной технологии были изготовлены структуры пористого кремния с продолжительностью травления 10–20 мин при плотности тока анодирования  $20\text{ мА/см}^2$ .

Толщину пористого слоя  $h$  определяли по снимкам торцевых сколов структур  $por$ -Si, полученных на световом микроскопе Latimet-20 по данным градуировки шкалы окуляра-микрометра. Для исследования кинетики растрескивания  $por$ -Si производилась видеозапись эволюции морфологии поверхности в процессе испарения спирта с пористого слоя. Видеозапись велась с помощью цифрового фотоаппарата (Canon IXUS105, режим — видеокамера), оптически сопряженного со световым микроскопом Latimet-20 при увеличении 200 крат. Фотоснимки поверхности (топограммы) через интервалы времени в 1 с и более получали путем захвата кадров видеозаписи в программной среде Nero ShowTime. На рис. 1,  $a, b$  приведены отдельные топограммы поверх-

† E-mail: dahir@mail.ru



**Рис. 1.** Топограммы поверхности пленок *por-Si* на различных стадиях растрескивания: *a* —  $h = 8.4$  мкм, *b* —  $h = 15.2$  мкм. Размер всех топограмм  $217 \times 150$  мкм.

ности, охватывающие кинетику образования трещин на образцах с указанием времени захвата кадра от начала растрескивания. Приведенные топограммы оцифровывались в программной оболочке Nova 953 (программное обеспечение атомно-силового микроскопа Solver Pro EC, фирма НТ-МДТ) и с помощью программного приложения Grain Analyses (режим „pore“) оценивалась площадь, занимаемая трещинами на анализируемой поверхности. Спектры фотолуминесценции экспериментальных структур, приведенные на рис. 2, были измерены на малогабаритном волоконно-оптическом спектрометре USB 2000+.

### 3. Результаты и обсуждение

Пористый кремний можно представить в виде твердотельного каркаса, образованного тонкими нитями толщиной порядка единиц нанометров [3]. В результате слипания нитей происходят локальные уплотнения структуры остова и образование в других местах пустот, которые визуализируются как трещины. Данный процесс имеет релаксационный характер.

Суммарная площадь внутренней поверхности *por-Si*, получаемого электрохимическими методами, в зависимости от величины пористости и геометрии пор может

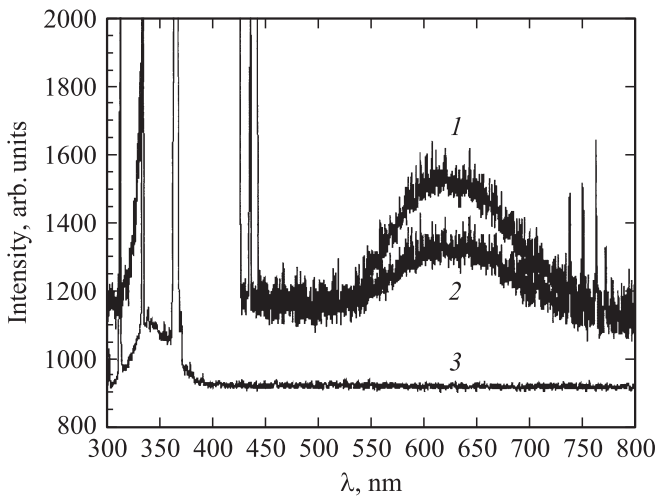


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции *por-Si*: 1 —  $h = 8.4$  мкм, 2 —  $h = 15.2$  мкм; 3 — спектр источника возбуждения.

достигать  $500 \text{ м}^2/\text{см}^3$  [4]. Если структура *por-Si* обладает большой избыточной поверхностной энергией, то ее механическая устойчивость будет затруднена [5,6]. Но, как показывают эксперименты, при наличии поверхностно-активных веществ (ПАВ, в нашем случае это этиловый спирт), уменьшающих поверхностную энергию, *por-Si* в течение длительного времени может сохранять свою структуру. Высушивание образцов, сопровождающееся десорбцией ПАВ из пор, приводит к увеличению поверхностной энергии пор и появлению механических напряжений, поэтому устойчивость структуры в целом снижается. Поры могут сужаться под действием поверхностных сил, обуславливая раскрытие трещин в местах, где прочность структуры была невысокой. Этот процесс развивается по принципу самоорганизации [7, с.226] и продолжается до тех пор, пока в системе „поры–трещины“ не наступит квазиравновесное состояние при определенном значении свободной поверхности. Энергия, затрачиваемая на образование трещин, равна

$$\Delta W = \sigma(A_1 - A_2) - \Delta Q, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия кремния (для грани (111)  $\sigma = 1.7\text{--}1.8 \text{ кДж}/\text{м}^2$  [8]),  $A_1$  — площадь сомкнувшихся пор,  $A_2$  — площадь новообразованной поверхности,  $A_1 > A_2$ ,  $\Delta Q$  — энергия, диссипируемая в тепло.

На рис. 1, *a, b* представлены серии изображений выбранных участков поверхности для образцов с различной толщиной *por-Si*. Средняя толщина слоев *por-Si* исследованных образцов составила 8.4 и 15.2 мкм. Можно видеть, что трещины образуются более интенсивно на образце с большей толщиной пористого слоя, что объясняется высокой избыточной поверхностной энергией и механическими напряжениями. Обращают на себя внимание также пересечения трещин, которые в процессе зарождения происходят приблизительно под

прямым углом. При таких пересечениях механические напряжения, по-видимому, минимальны. Через достаточно продолжительное время вместе с крупными трещинами окончательно формируется нанопористая структура кремния, о наличии которой свидетельствует характерный вид спектра фотолуминесценции, который приведен на рис. 2. Похожие спектры наблюдались при старении *por-Si* в работах [9,10].

Для удобства описания экспериментов в качестве меры трещинообразования примем относительную площадь:  $n = A/A_0$ , где  $A_0$  — площадь поверхности образца,  $A$  — площадь проекции трещины на поверхность образца в момент времени  $t$ . Пусть  $p$  — вероятность того, что до момента времени  $t$  на поверхности образца не возникнет ни одной трещины. Трещины могут образовываться независимо и одновременно на различных участках поверхности, поэтому для вероятности  $p$  можно записать [11]:

$$p = \exp\left(-\int_0^t \lambda(\xi) d\xi\right), \quad (2)$$

где  $\lambda$  определяет интенсивность трещинообразования. Если считать, что интенсивность образования трещин подчиняется степенному закону, то имеем

$$\lambda(\xi) = \frac{\alpha}{\tau} \xi^{\alpha-1}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  и  $\tau$  — положительные параметры. С учетом (3) выражение (2) принимает вид

$$p = \exp\left(-(t/\tau)^\alpha\right). \quad (4)$$

В литературе выражение (4) известно как функция Колярауша или растянутая экспонента и широко используется для описания релаксационных процессов в теориях стеклования, прочности, старения твердых материалов и др. Вероятность того, что до момента времени  $t$  на поверхности образца образуется хотя бы одна трещина

$$q = 1 - p = 1 - \exp\left(-(t/\tau)^\alpha\right). \quad (5)$$

Данное выражение называется распределением Вейбулла [11]. Таким образом, относительная площадь всех трещин в момент времени  $t$  равна

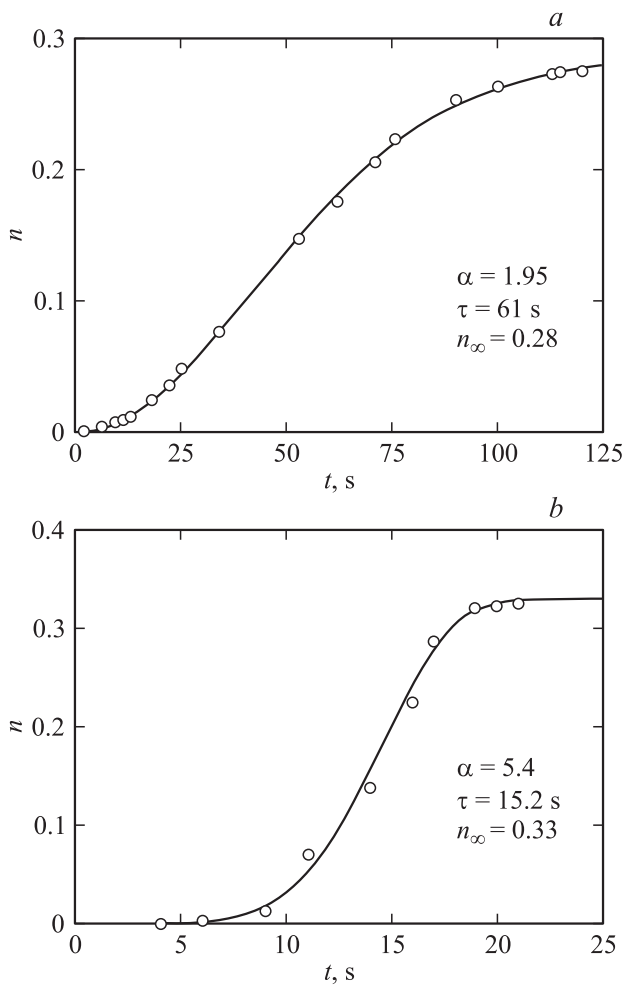
$$n = n_\infty q = n_\infty [1 - \exp\left(-(t/\tau)^\alpha\right)], \quad (6)$$

где  $n_\infty$  — равновесное (максимальное) значение относительной площади трещин при  $t \rightarrow +\infty$ . Используя (5), определим также среднее время трещинообразования:

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty t \left(\frac{dq}{dt}\right) dt = \Gamma(1 + 1/\alpha)\tau, \quad (7)$$

где  $\Gamma(1 + 1/\alpha)$  — гамма-функция Эйлера.





**Рис. 3.** Зависимость относительной площади трещин в *por-Si* от времени. Кружки — эксперимент, сплошная кривая — формула (6).

Образование трещин на начальном этапе, когда количество микропор еще велико, приводит к нарушению целостности структуры и благоприятствует возникновению новых трещин. По мере дальнейшего образования трещин происходит схлопывание большего числа пор, избыточная поверхностная энергия постепенно уменьшается, структура *por-Si* сжимается и уплотняется. Начальный участок  $s$ -образной функции (6) приближенно описывается степенной функцией:  $n \approx n_{\infty}(t/\tau)^{\alpha}$ . Затем рост замедляется, проходит линейную фазу и через некоторое время практически останавливается. Отметим, что  $s$ -образные функции имеют принципиальное значение в синергетике, поскольку описывают различные процессы в экономике, биологии, гидродинамике турбулентных потоков, лазерной физике, кинетике химических реакций и др.

На рис. 3, *a, b* численные расчеты по формуле (6) сравниваются с экспериментальными данными. Параметры  $n_{\infty}$ ,  $\tau$  и  $\alpha$  находились методом наименьших квадратов. Среднее время образования трещин для исследуе-

мых образцов, рассчитанное по формуле (7), составило 54 и 14 с. Из наших экспериментов и теоретической модели следует, что увеличение толщины слоя *por-Si* приводит к существенному увеличению интенсивности растрескивания. Это связано с увеличением площади внутренней свободной поверхности и механических напряжений в слое *por-Si*. Кроме того, из толстого слоя *por-Si* происходит испарение большого количества ПАВ. При испарении образец заметно охлаждается, что, согласно выражению (1), также способствует растрескиванию.

#### 4. Заключение

В настоящей работе электрохимическим способом были получены слои *por-Si* различной толщины. Проведены детальные исследования кинетики трещинообразования в слое *por-Si*. Исследования показали, что кинетика хорошо описывается  $s$ -образной кривой в виде распределения Вейбулла, которое играет важную роль в синергетике и теории фракталов. Интенсивность образования трещин сильно зависит от толщины пористого слоя, что связано с механическими напряжениями в этом слое. Для стабилизации пористой структуры необходимо применение органических ПАВ, снижающих поверхностную энергию *por-Si*.

Представляет большой интерес визуализация процесса растрескивания одновременно с измерением *in situ* спектров фотолуминесценции, но данная задача технически трудно реализуема.

#### Список литературы

- [1] M.D. Mason, D.J. Sirbuly, S.K. Buratto. *Thin Sol. Films*, **406**, 151 (2002).
- [2] W. Qiu, Y.-L. Kang, Q. Li, Zh.-K. Lei, Q.-H. Qin. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 041 906 (2008).
- [3] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **34** (9), 1130 (2000).
- [4] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Reports*, **38**, 1 (2000).
- [5] A.W. Adamson, A.P. Gast. *Physical chemistry of surface* (Toronto, A Wiley-Interscience Publication, 1997).
- [6] С.Ш. Рехвиашвили. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **11** (3), 244 (2009).
- [7] Г. Хакен. *Синергетика* (М., Мир, 1980).
- [8] Г.Я. Красников, В.П. Бокарев. *ДАН*, **382** (2), 225 (2002).
- [9] Б.М. Булах, Н.Е. Корсунская, Л.Ю. Хоменкова, Т.Р. Старая, М.К. Шейнкман. *ФТП*, **40** (5), 614 (2006).
- [10] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. *Письма ЖТФ*, **37** (17), 1 (2011).
- [11] Б.В. Гнеденко, Ю.К. Беляев, А.Д. Соловьев. *Математические методы теории надежности* (М., Наука, 1965).

Редактор Л.В. Беляков

## Kinetics of cracks formation in porous silicon

*D.S. Gaev, S.Sh. Rekhviashvili*

Berbekov Kabardino-Balkar State University,  
360004 Nal'chik, Russia

**Abstract** Experimental and theoretical study of the formation of cracks in porous silicon obtained by electrochemical method have been conducted. It was found that the kinetics of cracking is described by S-shaped Weibull distribution. This fact is apparently a general nature and can manifest itself in the formation of cracks in other solid porous materials.