

ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОПОРИСТЫХ СЛОЕВ НА ПОДЛОЖКАХ n-Si В HF-СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ HCl

Добавление окисляющего агента в раствор плавиковой кислоты существенно изменяет процесс электрохимического травления, т.к. позволяет ускорить растворение электронного кремния.

В данной работе исследованы процесс формирования и морфология макропор в высокоомном n-Si в зависимости от концентрации HCl в электролите HF:C₂H₅OH. Показано, что присутствие HCl приводит к более однородному распределению пор по диаметрам, как у поверхности, так и по глубине слоя, увеличению скорости травления. С ростом концентрации HCl наблюдается более узкое распределение пор по диаметрам, главные поры у поверхности приближаются по размерам к порам в глубине пористого слоя. Результаты объясняются действием HCl в качестве окислителя.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, электронная микроскопия.

Введение. Метод электрохимического травления кремния в плавиковой кислоте на сегодняшний день находит широкое применение [1], поскольку позволяет, путем выбора определенных режимов электрохимического травления и характеристик материала, получать пористые материалы с различной морфологией пор.

По размеру пор пористые материалы, согласно классификации IUPAC, принято делить на микро- (< 2 нм), мезо- (от 2 до 50 нм) и макро- (≥ 50 нм) пористые [2]. Особый интерес представляет макропористый кремний, поскольку его поры имеют гладкие вертикальные стенки и являются удобной основой для формирования различных микро- и наноструктур [3–8].

Макропоры чаще всего получают на n-Si с низким уровнем легирования в условиях подсветки обратной стороны анодируемого образца при невысоких напряжениях 1–2 В в водных электролитах с малой концентрацией HF [9–11].

При отсутствии освещения формирование пористой структуры в n-Si становится возможным только при достаточно высоком напряжении, при котором в локальных участках поверхности кремния происходит электрической пробой, создающий достаточное количество носителей заряда дырок для роста макропор. При этом в образце формируется иерархическая структура пор, которая представляет собой основной канал, ориентированный перпендикулярно анодируемой поверхности (100), и боковые ветви, представляющие собой вторичные поры меньшего диаметра (эффект ветвления) [11–12].

Добавление окисляющего агента (в частности перекиси водорода) в раствор плавиковой кисло-

ты существенно изменяет процесс электрохимического травления и позволяет ускорить растворение электронного кремния [11–13]. Важным фактором при этом является концентрация ионов водорода в электролите. В связи с этим представляет интерес добавление HCl в состав электролита, так как она является сильной кислотой, для сравнения: константа диссоциации pK муравьиной кислоты 3,75, азотной кислоты — 1,64, соляной кислоты — 10. Известно, что HCl диссоциирует в воде на H⁺ и Cl⁻. Ожидается, что добавление соляной кислоты вызовет увеличение концентрации ионов водорода в растворе HF.

В ранних работах [14–16] было исследовано влияние добавления HCl в HF-содержащий электролит на оптические свойства микропористого кремния, полученного на подложках высокоомного p-Si. В работе [14] было обнаружено повышение стабильности и интенсивности фотолюминесценции микропористого Si, сформированного в растворах HF:HCl:C₂H₅OH и предполагалось, что снижение центров безызлучательной рекомбинации связано с образованием кремний-кислородных соединений на поверхности нанокристаллитов Si, активированных HCl [15]. В то же время в работе [16] добавление HCl в электролит HF(48 %): C₂H₅OH = 1:3 привело к снижению интенсивности фотолюминесценции, объясняемое снижением концентрации Si-H групп на поверхности p-Si в процессе анодирования, что провоцирует десорбцию атомов водорода.

Влияние добавления HCl в HF-содержащий электролит на анодное травление в высокоомном n-Si не изучалось.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния концентрации HCl в составе

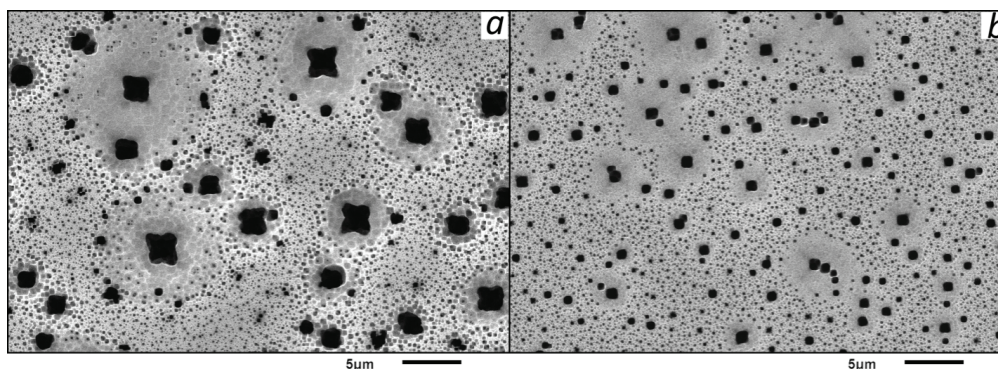


Рис. 1. РЭМ изображения образцов пористого кремния, полученных в электролитах: *a* — без HCl, *b* — концентрация HCl 5 mM

Таблица 1

Структурные характеристики пористых слоев в зависимости от концентрации HCl в электролите HF:C₂H₅OH 1:9, плотность тока 10 мА/см², время травления 25 мин

Концентрация HCl, mM	Толщина слоя, мкм	Скорость травления, мкм/мин	Пористость, %
0	23	0,95	22
2,5	33	1,32	7
3,75	49	1,96	19
5	50	2	18

электролита HF:C₂H₅OH на механизм порообразования и морфологию пор в высокоомном p-Si.

Методика эксперимента. Образцы были получены методом анодного травления на пластинах монокристаллического кремния толщиной 380 мкм, легированных фосфором с удельным сопротивлением 1 Ом·см и кристаллографической ориентацией поверхности (100). Для анодного травления использовалась двухкамерная электрохимическая ячейка [17]. Состав электролита с анодной стороны пластины был HF(42 %):C₂H₅OH=1:9 с добавлением HCl(38 %) в количестве от 0 до 5 mM. С катодной стороны использовался водный раствор NH₄OH с концентрацией 5 %, плотность тока была 10 мА/см².

Морфология образцов исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610-LV.

По данным РЭМ, образцы пористого кремния имеют поры со средним размером от 0,8 до 1,8 мкм у поверхности, поры имеют почти квадратное сечение (рис. 1). По РЭМ изображениям, исходя из квадратного сечения пор, оценивалась плотность пор на разных глубинах как $(N/L)^2$, где N — число пор на горизонтальной линии длиной L [18]. Пористость p вычислялась следующим образом [19]:

$$p = \frac{1}{H} \int_0^H n(\bar{D}^2 + \sigma^2) dh, \quad (1)$$

где p — пористость, $n(h)$ — плотность пор, меняющаяся в зависимости от глубины из-за ветвления, $\bar{D}(h)$ — средний диаметр пор на глубине h , σ — стандартное отклонение поперечного размера пор, H — толщина пористого слоя.

Структурные характеристики полученных пористых слоев, оцененные по формуле (1), представлены в табл. 1.

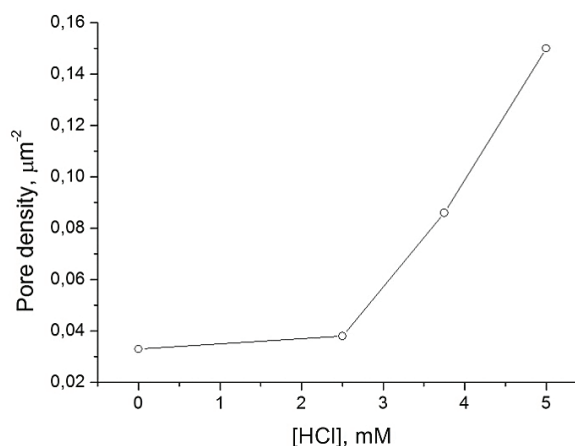


Рис. 2. Зависимость плотности главных пор от концентрации HCl

Результаты и обсуждение. Как видно из рис. 1 поры имеют почти квадратное сечение для слоев, полученных в обоих электролитах. Это указывает на прямое растворение кремния, которое и вызывает формирование в основном квадратных пор [12]. Формирование пор через растворение окисла кремния маловероятно для данной концентрации HF. Так, окисел на кремнии не образуется в воде уже при концентрации в ней HF ~ 10 ppm [20]. Для электролитов, содержащих окислители и HF в сопоставимых концентрациях, формирование анодного окисла при анодном травлении представляется маловероятным даже в условиях значительного обеднения HF приграничного слоя раствора [12].

Для электрохимического растворения кремния необходимы носители заряда — дырки. В кремнии с электронным типом проводимости дырки являются

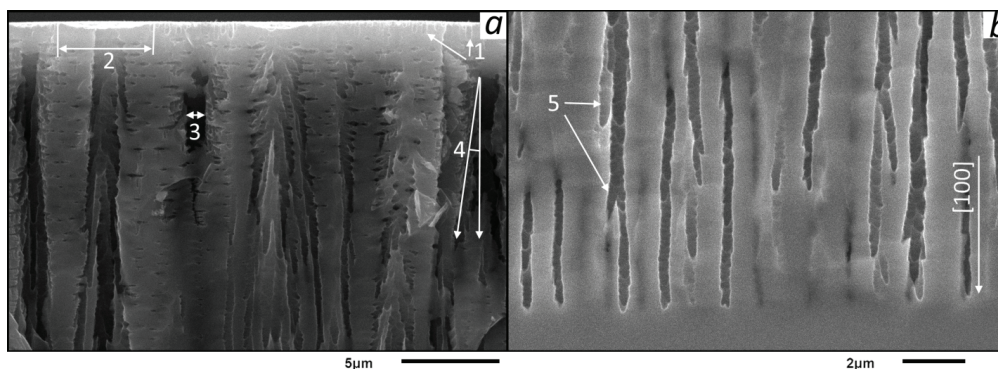


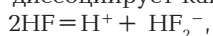
Рис. 3. РЭМ изображения скола образца, полученного в электролите с концентрацией HCl 5 mM; *a* — приповерхностная область, *b* — граница между пористым слоем и кристаллическим кремнием: 1 — «слепые» поры; 2 — область без «слепых» пор; 3 — главная пора; 4 — боковая пора, отходящая от главной под углом; 5 — ответвления пор

ся неосновными носителями заряда. Вследствие адсорбции на поверхности кремния ионов водорода, которые захватывают электрон из валентной зоны [11, 13], в приповерхностной области повышается концентрация дырок.

Наличие дополнительного водорода на поверхности и избыточной концентрации дырок в кремнии объясняет электрохимическое растворение электронного кремния без освещения в присутствии окислителей [11–13, 19].

Так, в работе [13] было показано, что добавление в водный HF-, содержащий электролит окислителя — перекиси водорода, увеличивало значения плотности тока в темноте и, в свою очередь, инъекцию заряда в 7 раз. Также было показано, что добавление перекиси водорода приводит к снижению эффективной валентности растворения кремния от 2,2 до 1 в темноте. Это приводит к возрастающей роли двухвалентного механизма электрохимического растворения Si в HF. Согласно этой модели, помимо инъекции дырки в валентную зону в процессе участвует электрон, который инжектируется ионом фтора в зону проводимости кремния [13, 21]

Добавление HCl в раствор HF приводит к росту концентрации ионов водорода [22]. Так, в растворах HF диссоциирует как:



а концентрация ионов водорода в смеси HF/HCl определяется как:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}]_{\text{add}} + [\text{HF}]/2 \quad [22].$$

На рис. 2 приведена зависимость диаметра и плотности пор от концентрации соляной кислоты в электролите. Обнаружено, что у поверхности присутствуют т.н. «слепые» поры диаметром ~0,2 мкм. Большинство главных пор окружено областями, свободными от «слепых» пор. Как видно на РЭМ изображениях сколов образцов (рис. 3), глубина «слепых» пор не превышает 1 мкм. При этом от главных пор под углом отходят боковые поры, по всей видимости, без привязки к кристаллографическим направлениям. Начиная с глубины порядка 20 мкм, поры распространяются преимущественно вдоль направления [100] с редкими и короткими ответвлениями, диаметр этих пор приведен на рис. 4. Стоит отметить отсутствие сужения пор у поверхности, которое характерно для пористого кремния, полученного на подложках электронного типа проводимости [23].

Ориентационная зависимость формирования макропор описана, в частности, в работе [24]. Было

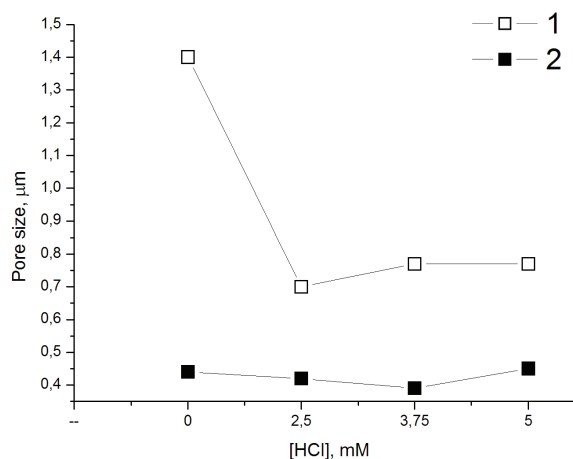


Рис. 4. Зависимость диаметра пор от концентрации HCl: 1 — в приповерхностной области, 2 — в объеме пористого слоя

обнаружено преимущественное направление роста пор вдоль кристаллографических направлений [100] и [113] и необычная морфология с боковыми порами в виде длинных наклонных ветвей. Доминирование роста пор вдоль определенных кристаллографических направлений в сильной степени зависит от состава электролита [24].

Для объяснения данных морфологических особенностей бокового ветвления и анизотропии формирования макропор привлекается модель токовых всплесков (current-burst model) [12, 21, 24].

На рис. 5 приведены зависимости диаметра пор и плотности пор на различных глубинах пористых слоев. Увеличение плотности пор и уменьшение диаметра связаны с разветвлением главных пор. На определенной глубине диаметр пор перестает меняться, с этой же глубины поры распространяются вдоль кристаллографического направления [100]. При увеличении концентрации соляной кислоты распределение пор по диаметрам становится более узким, главные поры у поверхности приближаются по размерам к порам в глубине. Так же увеличивает скорость травления (табл. 1). Электрохимическое растворение кремния в HF при наличии окислителя характеризуется более высокой анизотропией, чем в отсутствие окислителя. Наиболее легко растворяются кристаллографические плоскости семейства (100), в результате чего макропоры, образующиеся

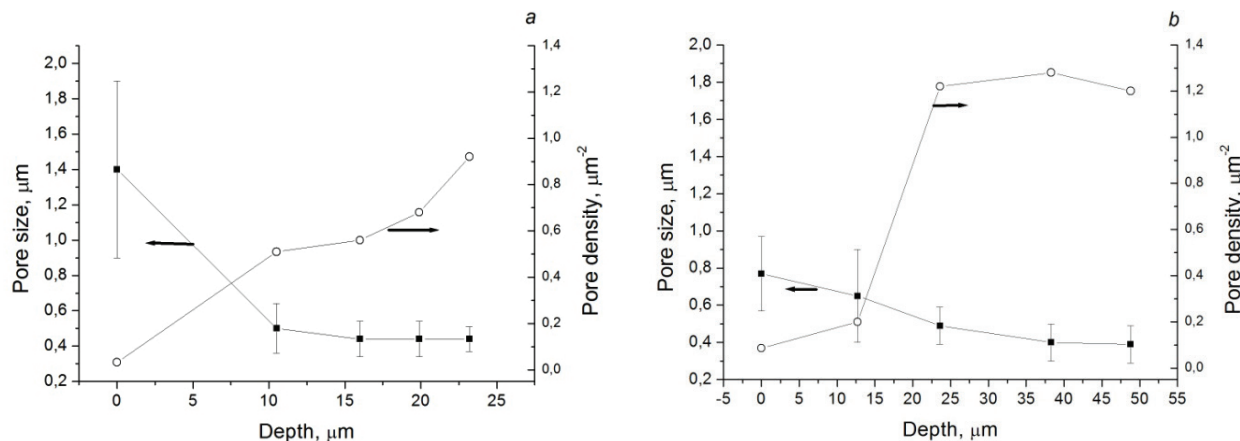


Рис. 5. Изменение диаметра пор и плотности пор с глубиной в образцах, полученных в электролитах: *a* — без HCl, *b* — концентрация HCl 3,75 мМ

в электролите с содержанием HCl, имеют более высокое аспектное отношение. Подобный эффект наблюдался в работах [11, 13].

Как видно из табл. 1, в присутствии HCl скорость роста макропор в глубину возрастает более чем в 1,5 раза, а пористость уменьшается. Главные макропоры имеют диаметр меньший, чем в случае макропор, образовавшихся в электролите без соляной кислоты, и их стенки недостаточно пассивированы водородом, что обуславливает ветвление. Подобные особенности травления наблюдались в работе для электролитов с добавлением перекиси водорода [25]. Водородная пассивация различается для плоскостей с разной кристаллографической ориентацией и определяет преимущественное направление роста пор. При слабой пассивации стенок происходит рост боковых пор.

Таким образом, сравнивая особенности морфологии макропористых слоев, полученных в электролитах HF:C₂H₅OH и HF:C₂H₅OH:HCl, можно сказать следующее. Добавление в электролит соляной кислоты приводит к увеличению концентрации ионов водорода в смеси HF/HCl, что увеличивает долю адсорбированных ионов водорода на поверхности электронного кремния, которые захватывают электроны из валентной зоны, что приводит к повышению концентрации дырок приповерхностной области.

При добавлении соляной кислоты наблюдается увеличение скорости травления, более однородное распределение пор по диаметру, как у поверхности, так и в глубине слоя. Макропоры, полученные в электролите с добавлением HCl, имеют более высокое аспектное отношение по сравнению с образцами, полученными в электролите без содержания HCl.

Заключение. Исследованы особенности формирования макропористых слоев в высокоомном p-Si в электролитах состава HF:C₂H₅OH и HF:C₂H₅OH:HCl. Показано, что добавление сильной кислоты HCl в HF-содержащий электролит приводит к увеличению концентрации ионов водорода в растворе, что увеличивает долю адсорбированных ионов водорода на поверхности электронного кремния. Ионы водорода захватывают электроны из валентной зоны, что приводит к повышению концентрации дырок приповерхностной области кремния и увеличивает скорость электрохимического растворения.

В обоих случаях поры имеют почти квадратное сечение, свидетельствующее о прямом растворении

кремния. Добавление HCl в электролит приводит к более однородному распределению пор по диаметрам у поверхности и по глубине. В присутствии HCl скорость роста макропор в глубину возрастает более чем в 1,5 раза, а пористость уменьшается. С ростом концентрации HCl наблюдается более узкое распределение пор по диаметрам, главные поры у поверхности приближаются по размерам к порам в глубине. Начиная с глубины порядка 20 мкм, поры распространяются преимущественно вдоль направления [100] с редкими и короткими ответвлениями. Данные особенности формирования макропор даны в рамках модели токовых вспышек (current-burst model).

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (номер государственной регистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8). В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Библиографический список

1. Sailor M. J. *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 249 p. ISBN 978-3-527-31378-5.
2. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W. [et al.]. Recommendations for the characterization of porous solids // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. Vol. 66. P. 1739–1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
3. Bassu M., Surdo S., Strambini L. M. [et al.]. Electrochemical micromachining as an enabling technology for advanced silicon microstructuring // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 1222–1228. DOI: 10.1002/adfm.201102124.
4. Преображенский Н. Е., Астрова Е. В., Павлов С. И., Воронков В. Б., Румянцев А. М., Жданов В. В. Аноды для литий-ионных аккумуляторов на основе p-Si с самоорганизующимися макропорами // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51, вып. 1. С. 79–88.
5. Астрова Е. В., Нечитайлов А. А., Забродский А. Г. Кремниевые технологии для микротопливных элементов // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2007. Т. 2, вып. 46. С. 60–65.
6. Karthik T. V. K., Martinez L., Agarwal V. Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection // *Journal of Alloys*

and Compounds. 2018. Vol. 731. P. 853–863. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.070.

7. Юзова В. А., Меркушев Ф. Ф., Семенова О. В. Монолитный мембранно-электродный блок на кремнии для микротопливного элемента // Письма в журнал технической физики. 2017. Т. 43, вып. 16. С. 79–85. DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44936.16797.

8. Baker C., Laminack W., Gole J. L. Modeling the diffusion/absorption response of a nanopore coated microporous silicon interface // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 119. 124506. DOI: 10.1063/1.4944713.

9. Lehmann V., Foll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon // Journal of the Electrochemical Society. 1990. Vol. 137 (2). P. 653–659. DOI: 10.1149/1.2086525.

10. Trifonov T., Rodr'iguez A., Marsal L. F. [et al.]. Macroporous silicon: A versatile material for 3D structure fabrication // Sensors and Actuators A Physica. 2008. Vol. 141. P. 662–669. DOI: 10.1016/j.sna.2007.09.001.

11. Ли Г. В., Астрова Е. В., Лихачев А. И. Влияние перекиси водорода на фотоанодирование n-Si в режиме пробоя // Журнал технической физики. 2018. Т. 52, вып. 13. С. 1614–1624. DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46999.8897.

12. Bao X. Q., Jiao J. W., Wang Y. L. [et al.]. Macropore formation without illumination on low doped n-type silicon // Journal of the Electrochemical Society. 2007. Vol. 154 (3). P. D175–D181.

13. Cozzi C., Polito G., Kolasinski K. W. [et al.]. Controlled microfabrication of high-aspect-ratio structures in silicon at the highest etching rates: The role of H₂O₂ in the anodic dissolution of silicon in acidic electrolytes // Advanced Functional Materials. 2017. Vol. 27. 1604310. P. 1–9. DOI: 10.1002/adfm.201770035.

14. Belogorokhov A. I., Enderlein R., Tabata A., Leite J. R., Karavanskii V. A., Belogorokhova L. I. Enhanced photoluminescence from porous silicon formed by nonstandard preparation // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56 (16). P. 10276–10282.

15. Гаврилов С. А., Белогорохов А. И., Белогорохова А. И. Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах HF:HCl:C₂H₅OH // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36, вып. 1. С. 104–108.

16. Natarajan B., Ramakrishnan V., Vasu V. [et al.]. Structural and photoluminescence properties of porous silicon: Effect of surface passivation // Surface Review and Letters. 2005. Vol 12, no 4. P. 645–649. DOI: 10.1142/S0218625X05007554.

17. Зимин С. П., Преображенский М. Н., Зимин Д. С. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно-Имаи // Письма ЖТФ. 2000. Т. 26, вып. 1. С. 24–29.

18. De Boor J., Kim D. S., Ao X. [et al.]. Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon // Europhysics Letters. 2011. Vol. 96. 16001. DOI: 10.1209/0295-5075/96/16001.

19. Болотов В. В., Ивлев К. Е., Князев Е. В., Пономарева И. В., Росликов В. Е. Формирование многослойных структур с интегрированными мембранами на основе пористого кремния // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54, вып. 5. С. 504–509. DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49269.9340.

20. Улин В. П., Улин Н. В., Солдатенков Ф. Ю. Анодные процессы в условиях химического и электрохимического травления кристаллов кремния в кислых фторидных раство-

рах. Механизм порообразования // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, вып. 4. С. 481–496. DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44340.8393.

21. Ли Г. В., Астрова Е. В., Лихачев А. И. Влияние перекиси водорода на фотоанодирование n-Si в режиме пробоя // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, вып. 13. С. 1614–1624. DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46876.8898.

22. Xu D., Guo G., Gui L. [et al.]. Correlation between the H⁺ concentration in the electrolyte and the photoluminescence of porous silicon // Physica Status Solidi (a). 2000. Vol. 182. P. 389–394. DOI: 10.1002/1521-396X(200011)182:1<389::AID-PSSA389>3.0.CO;2-X.

23. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Materials Science and Engineering B. 2000. Vol. 69–70. P. 11–22. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00286-X.

24. Christophersen M., Carstensen J., Ruppnebeck S. [et al.]. Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon // Journal of The Electrochemical Society. 2001. Vol. 148 (6). P. E267–E275. DOI: 10.1149/1.1369378.

25. Ли Г. В., Астрова Е. В., Лихачев А. И. Фотоанодирование n-Si в присутствии перекиси водорода: зависимость от напряжения // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53, вып. 1. С. 119–131. DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46999.8897.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 21134

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

ResearcherID: H-5863-2016

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 899698

SPIN-код: 8621-8163

AuthorID (SCOPUS): 55883861100

Адрес для переписки: ivlev@obisp.oscsbras.ru

ПОНОМАРЕВА Ирина Витальевна, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 150811

SPIN-код: 9179-7843

AuthorID (SCOPUS): 19638958100

Адрес для переписки: poni@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Болотов В. В., Ивлев К. Е., Пономарева И. В. Получение макропористых слоев на подложках n-Si в HF-содержащем электролите с добавлением HCl // Омский научный вестник. 2020. № 3 (171). С. 65–69. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-65-69.

Статья поступила в редакцию 14.04.2020 г.

© В. В. Болотов, К. Е. Ивлев, И. В. Пономарева