

МОРФОЛОГИЯ МАКРОПОР В n-Si, СФОРМИРОВАННЫХ В NH_4F -СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ПРИ ФОТОАНОДИРОВАНИИ

Изучены особенности порообразования при фотоанодировании в электролитах на основе фторида аммония в зависимости от освещения, pH, плотности тока. При сравнении электролитов с различным pH (кислотным и щелочным) наблюдается уменьшение диаметра пор при одинаковом освещении и плотностях тока в щелочных растворах $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}$ при относительно равной скорости травления в глубину. В разбавленном $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ при слабом освещении наблюдается прямое растворение кремния с образованием «звездчатой» морфологии пор и тенденции ветвления. В случае концентрированного раствора $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}$ 1:4 ветвление наблюдается при повышении плотности тока.

Ключевые слова: макропористый кремний, фотоанодирование, электронная микроскопия.

Введение. Макропористый кремний представляет особый интерес для формирования различных микро- и наноструктур [1–4]. Слои макропористого кремния с диаметрами пор от 800 нм служат структурой с развитой поверхностью для размещения чувствительного материала в газовых сенсорах [5–9].

Макропоры обычно получают на n-Si с низким уровнем легирования в условиях подсветки с обратной стороны анодируемого образца при невысоких напряжениях 1–2 В в водных электролитах с малой концентрацией HF [10–12]. В состав водного электролита помимо HF и H_2O могут входить фториды, растворимые в воде (например, NH_4F), а также этанол (и другие спирты), уксусная кислота и другие соединения, добавляемые для уменьшения поверхностного натяжения, регулирования pH или вязкости и позволяющие получать желаемую морфологию пор [13]. Водные электролиты имеют тенденцию окислять кремний, что приводит к образованию SiO_2 [13].

Добавление в водный электролит NH_4F позволяет получать пористую структуру фрактальной морфологии [14]. В работе [15] показано, что использование концентрированного NH_4F приводит к образованию пористого кремния с необычной морфологией пор и наличием гофрированных «наполнен» Si на поверхности пористого слоя. В работе [16] после травления p-Si (111) в разбавленном растворе HF образцы имеют высокую плотность микропор с типичным диаметром от 5 до 25 нм, в то время как поверхности, обработанные концентрированным NH_4F имеют макропоры диаметром несколько сотен нм. В работах [17–18] при фотоэлектрохимическом травлении слаболегированного n-Si (111) с использованием NH_4F наблюдалось образование метастабильных мезо-структур. Их

формы создаются за счет комбинаций стабильных водородпассивированных кристаллографических граней (111), (110), (113). Таким образом, использование NH_4F позволяет получать пористые структуры кремния разнообразной и необычной морфологии, существенно отличающихся от полученных в водных HF содержащих электролитах в отсутствии NH_4F . В недавней нашей работе [19] при получении многослойной структуры на n-Si с существенно различающимися размерами пор на одной подложке при фотоэлектрохимическом травлении верхнего макропористого слоя был использован электролит на основе NH_4F . Использование данного электролита позволило получать слои с размером макропор 6–10 мкм. Целью данной работы являлось исследование механизмов порообразования и морфологии макропор от условий фотоанодирования в NH_4F -содержащем водном электролите.

Методика эксперимента. Образцы формировались анодным травлением на пластинах кремния марки КЭФ 1 с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Для обеспечения омического контакта на обратную сторону пластин наносилась InGa эвтектика. Использовались электролиты состава $\text{HF}(42\%):\text{NH}_4\text{OH}(30\%):\text{H}_2\text{O}$ в различных соотношениях, плотность тока варьировалась от 2 до 20 mA/cm^2 . В процессе травления кремний освещался сверху через сетчатый платиновый электрод лампой накаливания мощностью 95 Вт, расстояние от поверхности кремния до лампы варьировалось от 12 до 30 см.

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

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены режимы получения пористого кремния и его морфологические особенности. Электролиты с соот-

Режимы получения пористого кремния

Электролит $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$	Плотность тока, mA/cm^2	Расстояние до лампы, см	Размер пор, мкм	Скорость травления, $\text{мкм}/\text{мин}$	Ветвление пор
1:4	4	12	6,9	0,08	нет
1:4	10	12	9,9	0,33	нет
1:4	20	12	4,1	0,21	да
1:4:5	5	16	3,8	0,08	нет
1:4:5	5	20	—	—	ямочный
1:4:5	5	25	—	—	ямочный
1:4:5	5	30	0,5	0,38	да
1:4:5	7	25	0,6	0,21	да
1:4:5	10	25	0,6	0,5	да
1:9:10	2	12	3,3	0,11	нет
1:9:10	4	12	4,3	0,27	нет
1:9:10	6	12	3,9	0,21	нет

ношением $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}$ 1:4 имеют pH 5,5, а раствор 1:9 — pH 10. При использовании электролита состава $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:4:15, то есть с низкой концентрацией ионов фтора, при названных режимах анодирования происходит электрополировка кремния. В менее разбавленном электролите (1:4:5) наблюдается изменение типа морфологии пористого кремния в зависимости плотности светового потока. При большой плотности формируются поры диаметром более 6 мкм без боковых ответвлений, поперечное сечение пор округлое (рис. 1а, б). При уменьшении плотности наблюдается «ямочная» морфология (рис. 1с, d). Это происходит за счет растворения стенок пор. При дальнейшем снижении плотности светового потока (рис. 1е, f) тип пористого кремния меняется, появляются боковые поры, ориентированные нормально к главным. На виде сверху поры имеют форму четырехлучевых звезд. При увеличении тока при травлении уменьшается граничное значение плотности светового потока для изменения морфологии. Так, при плотности тока $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ «звездчатая» морфология с боковыми порами наблюдается при расстоянии до лампы 25 см (рис. 2). При использовании электролита $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}$ 1:4 и расстояния до лампы 12 см и тока от 5 до $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ не наблюдается «звездчатая» морфология (рис. 3 и рис. 4), но при увеличении тока появляется тенденция к ветвлению (рис. 4). При этом боковые поры не имеют строгой ориентации вдоль кристаллографических направлений. В электролитах со щелочным pH, низкой концентрацией ионов фтора и при сильном освещении (рис. 5) также наблюдалось формирование пор без ответвления и округлым сечением.

В электронном кремнии дырки, необходимые для электрохимического растворения кремния, являются неосновными носителями, генерируемые при подсветках.

Для анодного растворения кремния в водных растворах плавиковой кислоты при токах, соответствующих режиму порообразования, хорошо известен эффект умножения тока [20], при котором

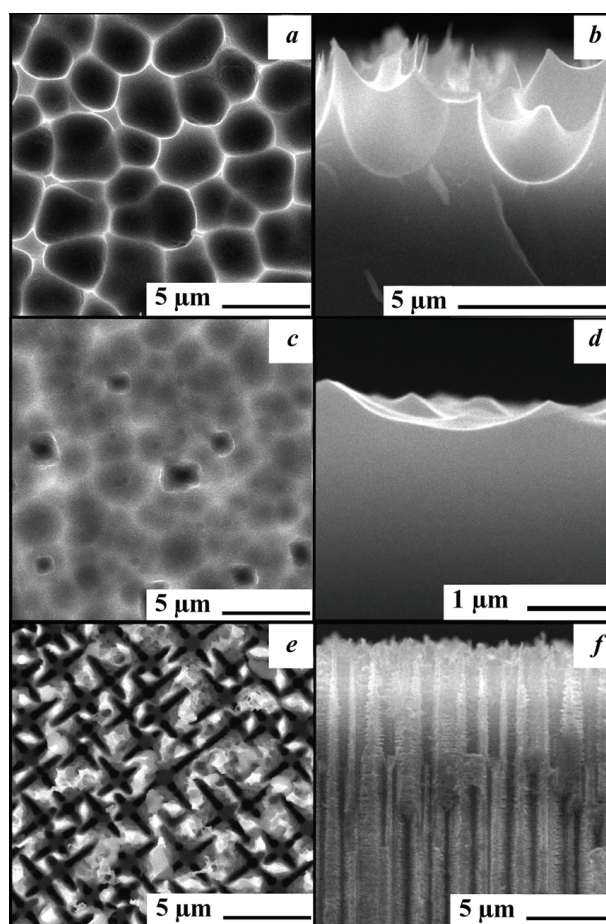


Рис. 1. РЭМ изображения образцов, полученных в электролите $\text{HF}:\text{NH}_4\text{OH}$ 1:4:5 при различном расстоянии до лампы; плотность тока $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$; длительность травления 1 час; расстояние до лампы а, б — 16 см; с, d — 20 см; е, f — 30 см; а, с, е — вид сверху; б, d, f — скол

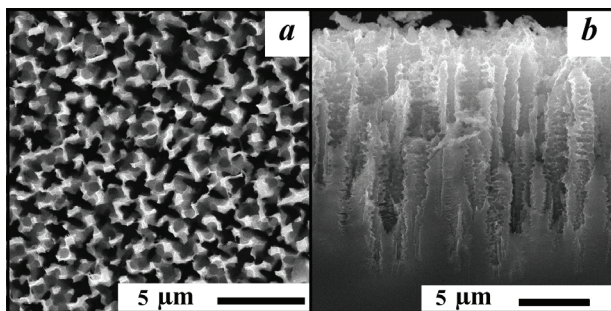


Рис. 2. РЭМ изображения образца, полученного в электролите $\text{HF:NH}_4\text{OH:H}_2\text{O}$ 1:4:5 при расстоянии до лампы 25 см; плотность тока 10 mA/cm^2 ; *a* — вид сверху, *b* — скол

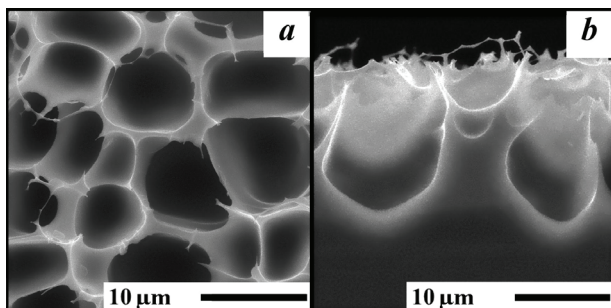


Рис. 3. РЭМ изображения скола образцов, полученных в электролите $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:4 при расстоянии до лампы 12 см; плотность тока 10 mA/cm^2 ; *a* — вид сверху, *b* — скол

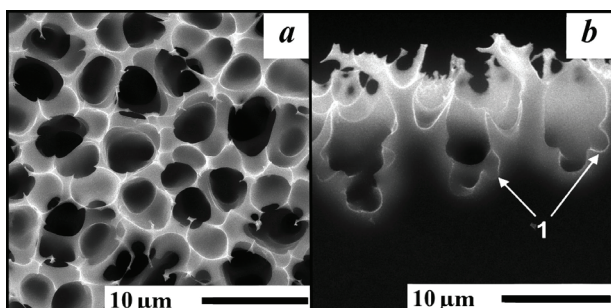


Рис. 4. РЭМ изображения скола образцов, полученных в электролите $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:4 при расстоянии до лампы 12 см; плотность тока 20 mA/cm^2 ; 1 — боковые поры, *a* — вид сверху, *b* — скол

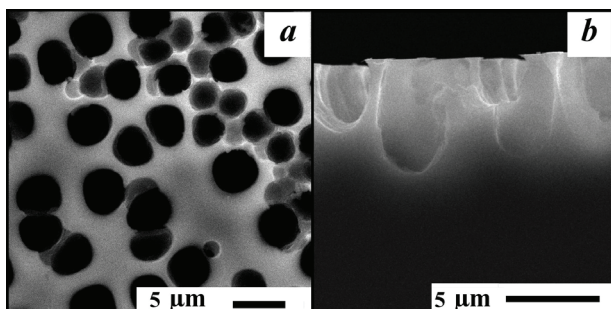
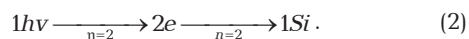


Рис. 5. РЭМ изображения образца, полученного в электролите $\text{HF:NH}_4\text{OH:H}_2\text{O}$ 1:9:10 при расстоянии до лампы 12 см; плотность тока 2 mA/cm^2 ; *a* — вид сверху, *b* — скол

число носителей заряда в 2 раза превышает число поглощенных квантов света:



При анодном растворении одного атома кремния в водном растворе HF помимо инжекции дырки в валентную зону в процессе участвует электрон, который инжектируется в зону проводимости [21]. Суммарный эффект состоит в удвоении числа электронов, формирующих ток, а эффективная валентность растворения $n = 2$. Двухвалентное анодное растворение кремния тесно связано с эффектом умножением тока.



При сравнении образцов полученных в концентрированных кислотных растворах $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:4 и щелочных $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:9 (с низкой концентрацией ионов водорода) при одинаковом освещении и плотностях тока наблюдается уменьшение диаметра пор в щелочных растворах $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ при относительно равной скорости травления в глубину (табл. 1, рис. 6). В обоих случаях наблюдается немонокотонная зависимость диаметра и скорости травления от плотности тока (рис. 6). При этом пик для концентрированных кислотных растворов приходится на 10 mA/cm^2 , а для щелочных на 4 mA/cm^2 . Также при плотностях тока превышающих 10 mA/cm^2 в концентрированном электролите $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:4 наблюдается ветвление пор. Подвижность ионов NH много меньше, чем подвижность ионов водорода в HF, что снижает скорость травления [15]. В наших экспериментах скорость травления не превышала 0,5 mkm/min для электролитов $\text{HF:NH}_4\text{OH}$ 1:4 (табл. 1).

Образование макропор в слаболегированном n -Si в водном электролите обычно описывается на основе анализа области пространственного заряда (ОПЗ) [10]. Предполагается, что ток фотогенерируется на обратной стороне образца и сфокусирован на кончиках пор из-за изгиба области пространственного заряда вокруг кончика поры.

Из-за анодного потенциала дырки перемещаются через пластину к границе раздела электролит/кремний, где образовалась ОПЗ. Форма ОПЗ повторяет физическую форму на границе раздела. Поскольку силовые линии электрического поля перпендикулярны границе раздела кремний/электролит; дырки, которые попадают в окрестности концов пор, фокусируются на кончиках пор, где они способствуют растворению Si. Ширина ОПЗ зависит от уровня легирования, состояния поверхности и приложенного анодного напряжения.

Возможны две модели растворения кремния. Происходит либо его прямое растворение в 4-валентном состоянии и его переход в H_2SiF_6 , либо переходу кремния в H_2SiF_6 предшествует его окисление до SiO_2 и удаление оксида в плавиковой кислоте [22].

1. Прямое растворение кремния в четырехвалентном состоянии:



2. Окисление кремния с последующим растворением оксида

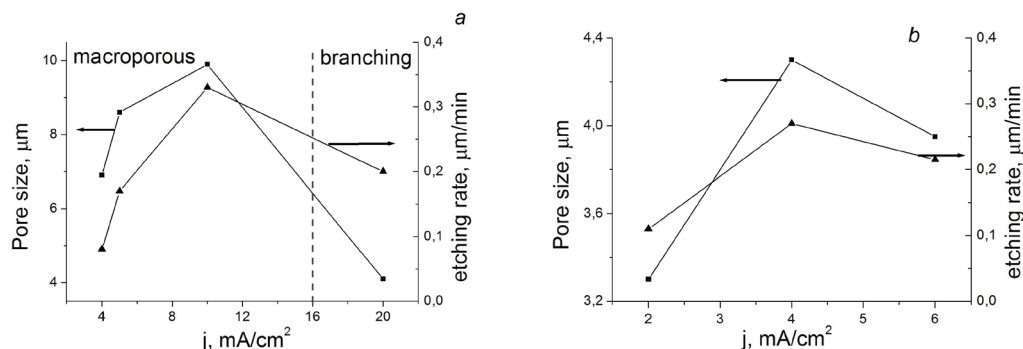
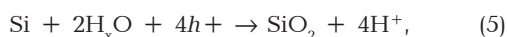


Рис. 6. Графики зависимости размера пор и скорости травления от плотности тока образцов, полученных в электролитах состава при расстоянии до лампы 12 см; плотность тока: а — HF:NH₄OH 1:4, б — HF:NH₄OH:H₂O 1:9:10



При малой интенсивности света в разбавленном растворе HF:NH₄OH 1:4:5 наблюдается «звездчатая» морфология пор, что свидетельствует о прямом растворении кремния по реакциям (3)-(4) [23]. Во всех остальных случаях наблюдается округлая форма макропор, свидетельствующая о доминировании механизма окисления по реакциям (5)-(6).

Случаи ветвления пор наблюдаются для электролитов состава HF:NH₄OH 1:4 и HF:NH₄OH:H₂O 1:4:5. Для образцов, полученных в разбавленных электролитах, макропоры заметно меньше по диаметру, чем в концентрированных (табл. 1). Макропоры в образцах, полученных в разбавленном электролите, при слабом освещении ~ в 5 раз меньше, чем при сильном, скорость травления вглубь при этом растет. Также наблюдается доминирование механизма прямого растворения кремния и эффект ветвления. Боковые поры заметно меньше по диаметру по сравнению с главными. Данная морфология пор наблюдалась, в частности, для образцов, полученных в разбавленных водных растворах HF и HF-H₂O₂ [23]. Данная морфология обычно объясняется моделью токовых всплесков (current-burst model).

В случае концентрированного раствора HF:NH₄OH 1:4 ветвление наблюдается при повышении плотности тока (рис. 4). Поры, полученные в данном электролите, имеют диаметры 4–10 мкм. По морфологии ветвления (рис. 4) данный механизм порообразования можно описать «моделью молота» («hammer model»), предложенную в работе [13], как частный случай модели токовых всплесков для описания макропор большого диаметра. Макропоры образуются путем «выдавливания» их из кремния ударом «молота» размером, равным средней глубине всплеска тока. Разветвление происходит в направлениях, слабопассивированных водородом [100] и [113].

Таким образом, при фотоанодировании в электролитах на основе фторида аммония наблюдаются следующие особенности порообразования, в зависимости от освещения, pH, плотности тока. В разбавленном водой электролите (1:4:5) наблюдается изменение типа морфологии пористого кремния в зависимости от интенсивности освещения. При сильном освещении формируются поры диаметром более 6 мкм без боковых ответвлений, поперечное сечение пор округлое, свидетельствующее о механизме окисления кремния с последующим раство-

рением оксида. При слабом освещении наблюдается прямое растворение кремния с образованием «звездчатой» морфологии пор и тенденции ветвления.

При сравнении электролитов с различным pH (кислотным и щелочным) наблюдается уменьшение диаметра пор при одинаковом освещении и плотностях тока в щелочных растворах HF:NH₄OH при относительно равной скорости травления в глубину. В случае концентрированного раствора HF:NH₄OH 1:4 ветвление наблюдается при повышении плотности тока. Эффект ветвления объясняется моделью токовых всплесков с образованием боковых пор с диаметрами много меньших главных в случае разбавленного HF:NH₄OH:H₂O 1:4:5 и «hammer model» (как частный случай модели токовых всплесков) для концентрированного раствора HF:NH₄OH 1:4 для объяснения морфологии ветвления пор большого диаметра при высоких плотностях тока.

Закключение. Изучены особенности порообразования при фотоанодировании в электролитах на основе фторида аммония в зависимости от освещения, pH, плотности тока. В разбавленном HF:NH₄OH:H₂O (1:4:5) наблюдается изменение типа морфологии пористого кремния в зависимости от интенсивности освещения.

При сильном освещении формируются поры диаметром более 6 мкм без боковых ответвлений, поперечное сечение пор округлое, свидетельствующее о механизме окисления кремния с последующим растворением оксида. При слабом освещении наблюдается прямое растворение кремния с образованием «звездчатой» морфологии пор и тенденции ветвления. В случае концентрированного раствора HF:NH₄OH 1:4 ветвление наблюдается при повышении плотности тока. При сравнении электролитов с различным pH (кислотным и щелочным) наблюдается уменьшение диаметра пор при одинаковом освещении и плотностях тока в щелочных растворах HF:NH₄OH при относительно равной скорости травления в глубину.

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.

1. Преображенский Н. Е., Астрова Е. В., Павлов С. И. [и др.]. Аноды для литий-ионных аккумуляторов на основе p-Si с самоорганизующимися макропорами // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, вып. 1. С. 79–88.
2. 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.
3. 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.
4. Паращенко М. А., Вандышева Н. В., Кириенко В. В. [и др.]. Сенсор на основе кремниевого микроканального резистора // Микроэлектроника. 2013. Т. 42, № 1. С. 23–33.
5. 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.
6. Angelucci R., Poggi A., Dori L. [et al.]. Permeated porous silicon for hydrocarbon sensor fabrication // Sensors and Actuators. 1999. Vol. 74. P. 95–99.
7. Subramanian N. S., Sabaapathy R. V., Vickraman P. [et al.]. Investigations on Pd:SnO₂/porous silicon structures for sensing LPG and NO₂ gas // Ionics. 2007. Vol. 13. P. 323–328.
8. Dima A., Dima O., Moldovan C. [et al.]. Substrate influence on the response of sol–gel derived SnO₂ gas-sensors // Thin Solid Films. 2003. Vol. 427. P. 427–431. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)01217-8.
9. Gole J. L., Goude E. C., Laminack W. Nanostructure-driven analyte–interface electron transduction: a general approach to sensor and microreactor design // ChemPhysChem. 2012. Vol. 13. P. 549–561.
10. Lehmann V., Föll 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.
11. Trifonov T., Rodríguez 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.
12. 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.
13. Föll H., Christophersen M., Carstensen J. [et al.]. Formation and application of porous silicon // Materials Science and Engineering R. 2002. Vol. 39. P. 93–141. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00090-6.
14. Lublow M., Lewerenz H. J. Fractal Photocorrosion of Silicon Electrodes in Concentrated Ammonium Fluoride // Electrochemical and Solid-State Letters. 2007. Vol. 10 (8). P. C51–C55.
15. Kashkarov V., Nazarikov I., Lenshin A. [et al.]. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid // Phys. Status Solidi C. 2009. Vol. 6, no. 7. P. 1557–1560. DOI: 10.1002/pssc.200881019.
16. Houbertz R., Memmert U., Behm R. J. Morphology of anodically etched Si(111) surfaces: A structural comparison of NH₄F versus HF etching // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. Vol. 12 (6). P. 3145–3148.
17. Jungblut H., Jakubowicz J., Lewerenz H. J. Observation of a transitory structure during porous silicon formation: Stability

of Si(1x1)–H-terminated surfaces and facets // Surface Science. 2005. Vol. 597. P. 93–101. DOI: 10.1016/j.susc.2004.06.218.

18. Skorupska K., Jakubowicz J., Jungblut H. [et al.]. Observation of metastable self-organised structure during porous silicon formation // Superlattices and Microstructures. 2004. Vol. 36. P. 211–217.

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. 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.

21. Gerischer H., Allongue P., Costa Kieling V. The Mechanism of the Anodic Oxidation of Silicon in Acidic Fluoride Solutions Revisited // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 753–757. DOI: 10.1002/bbpc.19930970602.

22. Силаков Г. О., Воловникова О. В., Гаврилов С. А. [и др.]. Влияние температуры формирования на морфологию por-Si, получаемого методом Pd-стимулированного химического травления // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54, вып. 8. С. 743–747. DOI: 10.21883/FTP.2020.08.49645.9356.

23. 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. DOI: 10.1149/1.2432057.

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

AuthorID (РИНЦ): 21134

SPIN-код: 5542-5407

ResearcherID: H-5863-2016

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

Адрес для переписки: bolotov@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

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

Для цитирования

Болотов В. В., Пономарева И. В., Ивлев К. Е. Морфология макропор в n-Si, сформированных в NH₄F — содержащих растворах при фотоанодировании // Омский научный вестник. 2020. № 5 (173). С. 79–83. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-79-83.

Статья поступила в редакцию 24.08.2020 г.

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