



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2019-124-6-31-37>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.315.592

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ДЫРОЧНОГО ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

ГУРБО А.Д., КЛИМЕНКО А.В., БОНДАРЕНКО В.П.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 17 сентября 2018

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2019

Аннотация. Методом электрохимического анодирования на кремниевых подложках дырочного типа проводимости получены слои пористого кремния. Изучены закономерности роста слоев и зависимость их пористости от длительности анодирования и плотности анодного тока. Получена математическая модель роста слоев пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое анодирование, кремниевые структуры.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Гурбо А.Д., Клименко А.В., Бондаренко В.П. Формирование слоев пористого кремния на сильнолегированных монокристаллах кремния дырочного типа проводимости. Доклады БГУИР. 2019; 6(124): 31-37.

FORMATION OF POROUS SILICON ON A HIGHLY DOPED P-TYPE MONOCRYSTALLINE SILICON

HURBO A.D., KLIMENKA A.V., BONDARENKO V.P.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Republic of Belarus

Submitted 17 September 2018

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2019

Abstract. Porous silicon layers were formed on a *p*-type silicon wafers by electrochemical anodisation. Dependencies of thickness and porosity of porous silicon layers as well as effective valence of silicon dissolution versus anodizing time and current density were obtained and analysed. A mathematical model for growth of layers of porous silicon was developed.

Keywords: porous silicon, electrochemical anodisation, silicon structures.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Hurbo A.D., Klimenka A.V., Bondarenko V.P. Formation of porous silicon on a highly doped p-type monocrystalline silicon. Doklady BGUIR. 2019; 6(124): 31-37.

Введение

В 1956 году в ходе исследований электрохимической полировки кремния [1] был открыт пористый кремний, который представляет собой области кремния, пронизанные каналами пор, направленными от поверхности вглубь кристалла. Пористый кремний сохраняет кристаллическую структуру кремния, но благодаря пористой структуре демонстрирует уникальные физико-химические свойства, которыми не обладает монокристаллический кремний. Основным способом формирования пористого кремния является метод электрохимического анодирования. Основные свойства пористого кремния (пористость, толщина, диаметр пор и микроструктура) зависят от режимов анодирования и состава электролита, а также от удельного сопротивления исходных кремниевых пластин. При изменении этих факторов микроструктура пористых слоев получается различной, что оказывает существенное влияние на их свойства [2].

К настоящему времени опубликовано большое количество статей, посвященных формированию пористого кремния и изучению его свойств. Однако до сих пор не были получены математические модели, описывающие кинетику роста слоев пористого кремния на сильнолегированных монокристаллах кремния дырочного типа проводимости.

Целью данной работы являлось исследование кинетики роста слоев пористого кремния на монокристаллических подложках кремния дырочного типа проводимости и получение математической модели роста пористого кремния в диапазоне плотностей анодного тока от 5 до 30 мА/см².

Методика проведения эксперимента

В ходе проведения экспериментов были использованы пластины монокристаллического кремния дырочного типа проводимости (КДБ), с кристаллографической ориентацией (111), удельным сопротивлением 0,03 Ом см.

Перед проведением электрохимического анодирования пластины кремния подвергались химической обработке в дихромате калия (K₂Cr₂O₇). После чего пластины промывались в дистиллированной воде. Далее с поверхности пластин удалялся слой естественного оксида кремния в 4,5 % растворе плавиковой кислоты (HF). Электрохимическое анодирование кремниевых пластин проводилось при освещении в зоне проведения эксперимента в электрохимической ячейке, изготовленной из фторопласта. Электролит для анодирования состоял из концентрированной (45 %) плавиковой кислоты (HF), дистиллированной воды и изопропилового спирта (C₃H₈O), используемых в соотношении 1:1:1. Площадь зоны анодирования составляла 2 см². Электрохимическое анодирование проводилось в гальваностатическом режиме, при котором анодный ток через образец остается неизменным. В качестве источника постоянного тока для реализации гальваностатического режима использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Анодирование проводилось при плотностях тока от 5 до 30 мА/см². Измерение толщины полученных слоев проводилось с помощью микроскопа МИИ-4. После измерения необходимых параметров проводили травление слоя пористого кремния в концентрированном растворе едкого калия (KOH).

В ходе выполнения экспериментов с помощью микроаналитических весов Sartorius были проведены следующие измерения: масса подложки до анодирования m_1 , масса подложки после анодирования m_2 , масса подложки после травливания пористого слоя m_3 . По экспериментальным значениям масс гравиметрическим методом были получены следующие параметры: толщина (T_m) (далее будем называть ее весовой) и потеря массы (Δm).

Структура образцов пористого кремния изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S4800, обеспечивающего разрешение 1 нм.

Графики экспериментальных кинетических зависимостей толщины и потери массы образцов и их последующая линеаризация были получены с помощью программы Origin Pro. Погрешности, полученные в результате линеаризации, имели пренебрежимо малые значения и, следовательно, причиной нелинейности были погрешности измерений. По значениям данных, полученных в результате линеаризации, были рассчитаны необходимые параметры: скорость роста слоя пористого кремния (v), пористость (P) и эффективная валентность растворения кремния (n).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности и сколов образцов пористого кремния, полученных при различных плотностях тока. Как видно из СЭМ-изображений, размеры пор на поверхности пористого кремния зависят от величины плотности тока.

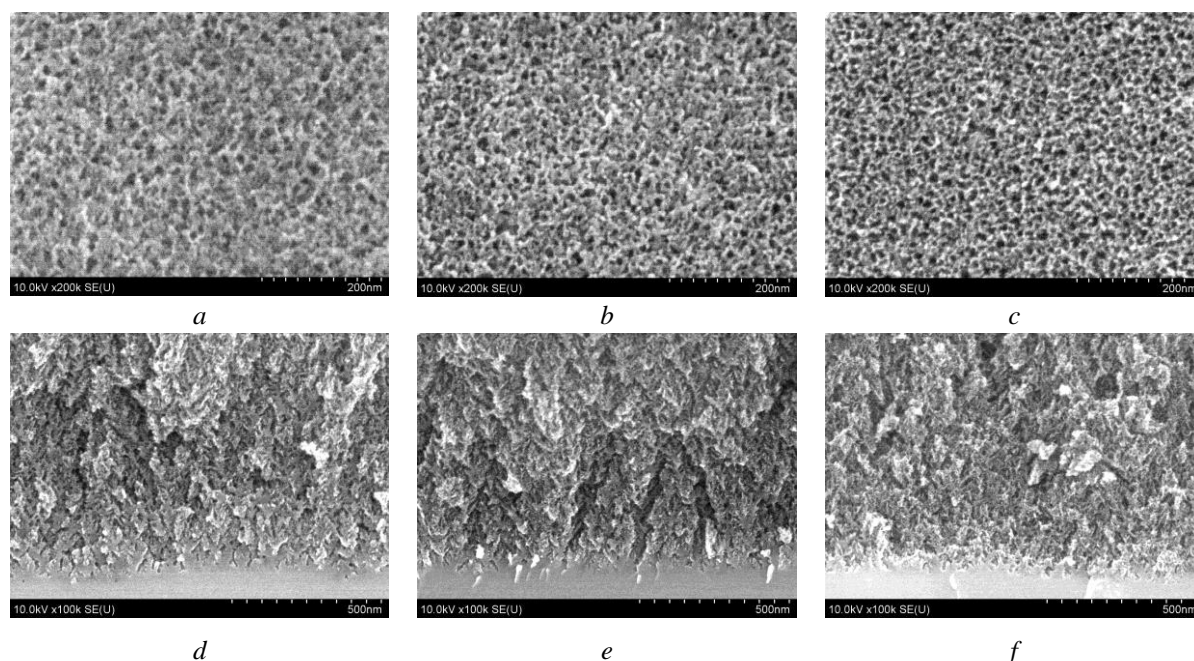


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (*a, b, c*) и сколов (*d, e, f*) образцов пористого кремния, полученных при плотностях тока: *a, d* – 15 мА/см², *b, e* – 20 мА/см², *c, f* – 30 мА/см²

Fig. 1. SEM images of the surface (*a, b, c*) and chips (*d, e, f*) of porous silicon samples obtained at current densities: *a, d* – 15 mA/cm², *b, e* – 20 mA/cm², *c, f* – 30 mA/cm²

Анализ микрофотографий, представленных на рис. 1, с помощью программы статистического графического анализа изображений ImageJ позволил определить площадь пор, рассчитать их эквивалентный диаметр и распределение пор по эквивалентным диаметрам, определить количество пор на 1 см² поверхности образца (плотность пор). Эквивалентные диаметры определяли из значений площади входных отверстий каналов пор при допущении, что отверстия каналов пор на поверхности имеют форму круга [3]. Результаты анализа показаны на рис. 2. На рис. 3 представлена гистограмма распределения пор для образца пористого кремния, полученного в течение 10 минут при плотности тока 20 мА/см², по эквивалентным диаметрам. Распределение пор по эквивалентным диаметрам имеет колоколообразную форму. Из рис. 2 видно, что плотность пор увеличивается с увеличением плотности тока, следовательно, количество пор растет при увеличении плотности тока. Увеличение эквивалентного диаметра и количества пор при увеличении плотности анодного тока приводит к уменьшению толщины скелета. Морфология и форма пор не изменяются при изменении плотности тока.

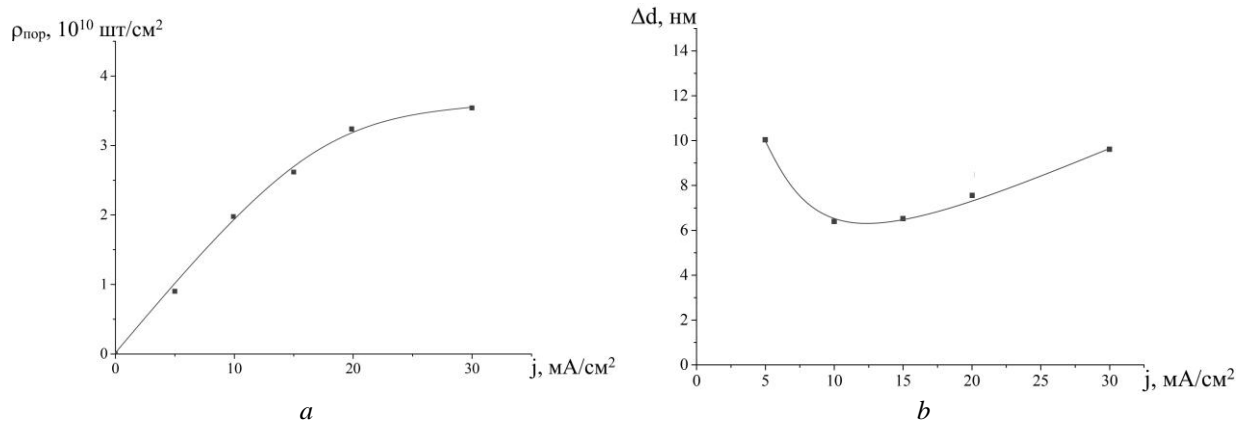


Рис. 2. Зависимость плотности (a) и среднего эквивалентного диаметра пор (b) от плотности анодного тока
Fig. 2. The dependence of the density (a) and the average equivalent pore diameter (b) on the density of the anode current

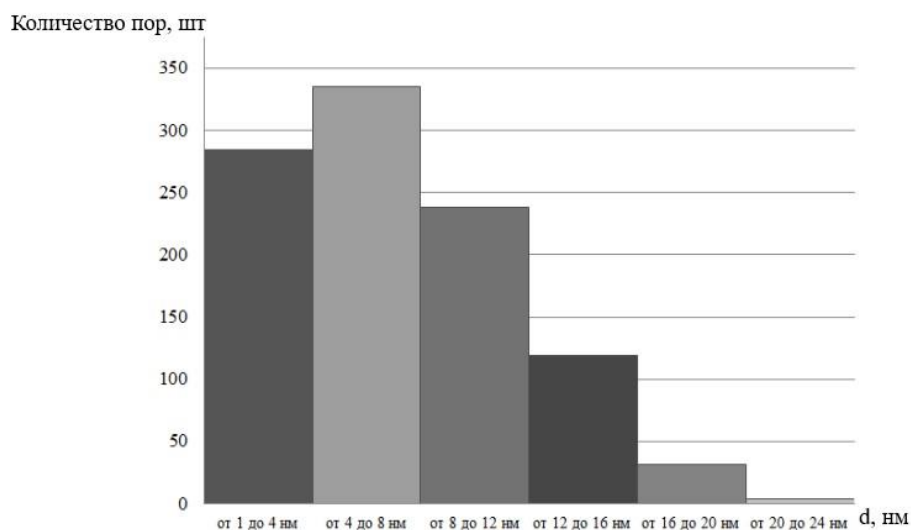


Рис. 3. Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам
Fig. 3. Histogram of the distribution of pore equivalent diameters

На рис. 4 показаны зависимости толщины a и весовой толщины b слоев пористого кремния от времени анодирования при плотностях анодного тока от 5 до 30 мА/см².

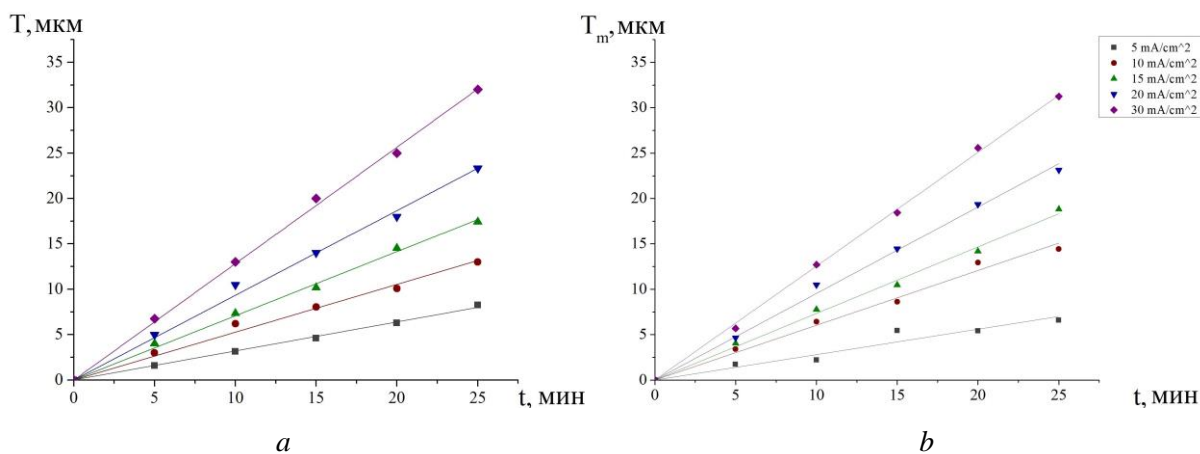


Рис. 4. Зависимость толщины (a) и весовой толщины (b) от времени анодирования при различных значениях плотности тока
Fig. 4. Dependence of thickness (a) and weight thickness (b) on anodizing time at various current densities

Значения толщины (оптической и весовой) линейно возрастают с увеличением времени. Линейность зависимости толщины слоя пористого кремния от времени анодирования означает, что при постоянной плотности анодного тока скорость роста пористого кремния в рамках проведенного эксперимента не изменялась [3]. На рис. 5 представлена зависимость скорости роста пористого кремния от плотности тока. Из рис. 5 видно, что скорость роста пористого кремния возрастает с увеличением плотности тока.

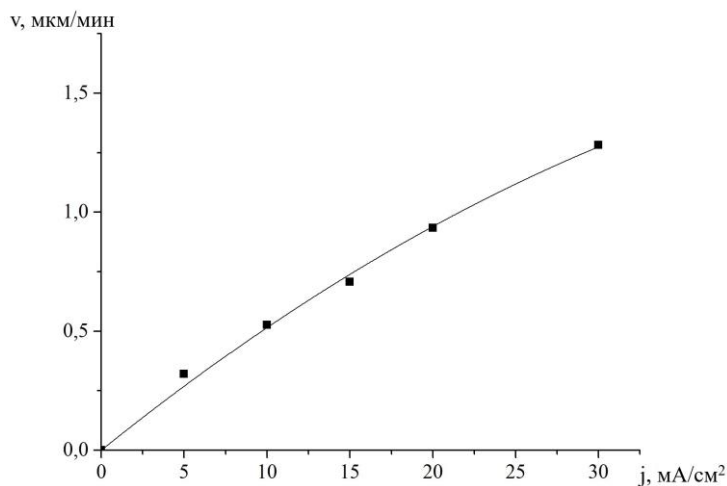


Рис. 5. Зависимость скорости роста слоя пористого кремния от плотности тока
Fig. 5. The dependence of the growth rate of the layer of porous silicon on the current density

Из зависимостей, представленных на рис. 4, была получена математическая модель, которая позволяет оценить, какая толщина слоя будет получена при выборе определенных параметров электрохимического анодирования. Функция зависимости толщины слоя пористого кремния от времени анодирования и плотности анодного тока имеет вид:

$$T(t; j) = (-4,52532 \cdot 10^{-4} \cdot j^2 + 0,05606 \cdot j) \cdot t.$$

График зависимости потери массы от времени анодирования при плотностях тока от 5 до 30 mA/cm² представлен на рис. 6.

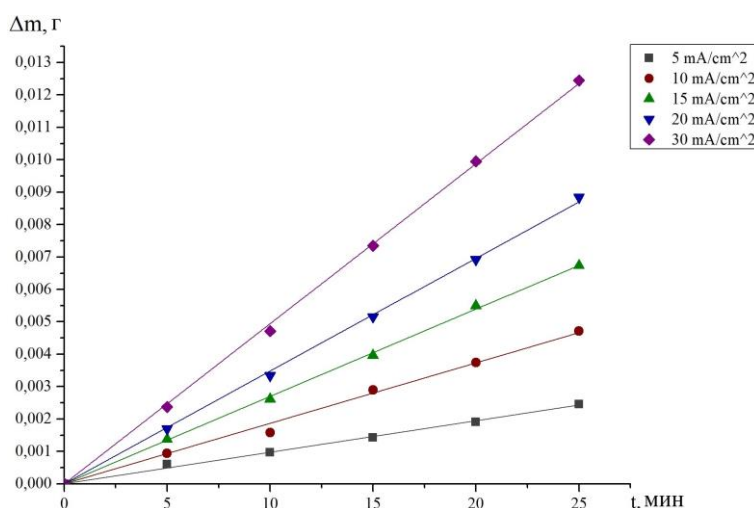


Рис. 6. Зависимости потери массы от времени анодирования при различных значениях плотности тока
Fig. 6. Dependences of the mass loss on the time of anodizing at various values of current density

Из рис. 6 видно, что при увеличении длительности анодирования потеря массы линейно возрастает. Из этого следует, что при постоянной плотности анодного тока скорость растворения кремния остается неизменной [3].

Зависимость пористости полученных слоев от времени анодирования при плотностях тока от 5 до 30 мА/см² представлены на рис. 7. В областях низких плотностей токов наблюдается рост пористости, что соответствует теоретической зависимости.

Эффективная валентность растворения показывает, какое количество единичных электрических зарядов необходимо для удаления с поверхности образца одного иона (атома) кремния. На рис. 8 представлена зависимость эффективной валентности от плотности тока. Значения эффективной валентности постоянны для каждого значения плотности тока и увеличиваются с увеличением плотности тока.

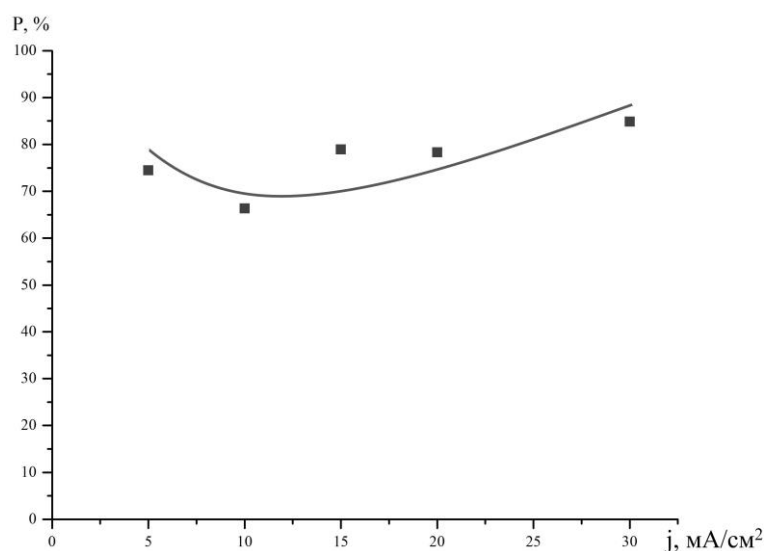


Рис. 7. Зависимость пористости от плотности тока
Fig. 7. The dependence of porosity on current density

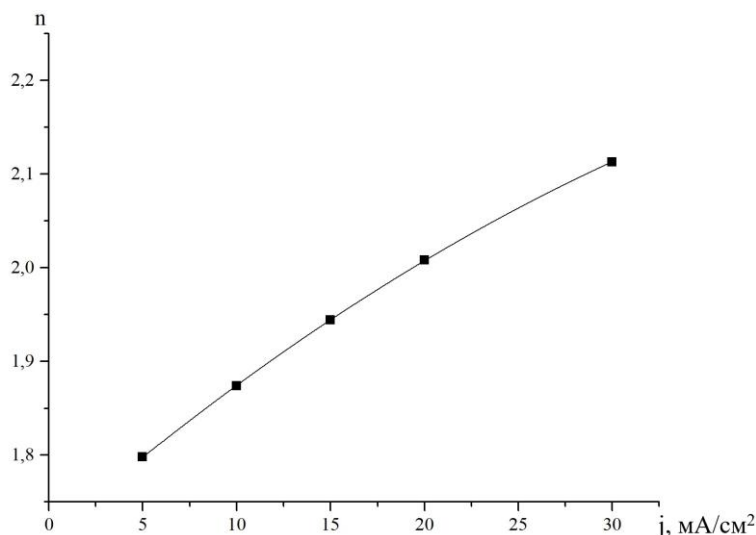


Рис. 8. Зависимость эффективной валентности от плотности тока
Fig. 8. The dependence of the effective valency on the current density

Заключение

В ходе работы на сильнолегированных кремниевых пластинах дырочного типа проводимости были получены слои пористого кремния методом электрохимического анодирования при плотностях тока от 5 до 30 мА/см². Исследованы кинетические зависимости толщины и пористости пористого кремния и зависимости структурных параметров от времени анодирования и плотности анодного тока. Была получена математическая модель,

описывающая зависимость толщины слоя пористого кремния от времени анодирования и плотности анодного тока. Полученная математическая модель кинетики роста пористого кремния позволяет спрогнозировать толщину слоев пористого кремния при заданных параметрах. Данная математическая модель может применяться для определенных параметров, используемых в рамках данного эксперимента. Для получения моделей, описывающих рост пористого кремния при других параметрах, необходимо провести дополнительные исследования.

Список литературы

1. Uhlir A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // Bell System Technical Journal. 1956. doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x
2. Меликджанян Г.А., Мартиросян Х.С. Анализ характеристик пленок пористого кремния, полученного на монокристаллическом кремнии *p*-типа // Изв. НАН Армении, сер. Физика. 2012. Т. 47, № 3. С. 201–206.
3. Формирование и структура мезопористого кремния / Н.И. Каргин [и др.] // Материалы электронной техники. 2013. № 4. С. 4–6.
4. Бондаренко В.П. Исследование процесса формирования пористого кремния и разработка на его основе межкомпонентной изоляции полупроводниковых интегральных микросхем: дисс. ... канд. техн. наук. Минск, 1980.

References

1. Uhlir A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // Bell System Technical Journal. 1956. doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x
2. Melikdzhanjan G.A., Martirosjan H.S. Analiz harakteristik plenok poristogo kremnija, poluchennogo na monokristallicheskom kremnii *p*-tipa // Izv. NAN Armenii, ser. Fizika. 2012. T. 47, № 3. S. 201–206. (in Russ.)
3. Formirovanie i struktura mezoporistogo kremnija / N.I. Kargin [i dr.] // Materialy jelektronnoj tehniky. 2013. № 4. S. 4–6. (in Russ.)
4. Bondarenko V.P. Issledovanie processa formirovanija poristogo kremnija i razrabotka na ego osnove mezhkomponentnoj izoljicii poluprovodnikovyh integral'nyh mikroshem: diss. ... kand. tehn. nauk. Minsk, 1980. (in Russ.)

Сведения об авторах

Гурбо А.Д., студентка кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Клименко А.В., студент кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Бондаренко В.П., к.т.н., доцент, заведующий НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the authors

Hurbo A.D., student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics.

Klimenka A.V., student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics.

Bondarenko V.P., PhD, associate professor, head of SRL 4.3 R&D Department of Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375299012800;
e-mail: alexandragurbo@gmail.com
Гурбо Александра Дмитриевна

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka str., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
tel. +375299012800;
e-mail: alexandragurbo@gmail.com
Hurbo Aliaksandra Dzmitryeuna