

Р.Ю. Голіней, к.ф.-м.н.*Інститут фізики напівпровідників НАН України***О.І. Дандур'янци, аспір.***Національний технічний університет України „КПІ”***Л.А. Карачевцева, д.т.н.****О.О. Литвиненко, к.т.н.****Л.О. Матвєєва, д.ф.-м.н.****В.Ф. Онищенко, аспір.****О.Й. Стронська, наук. співр.***Інститут фізики напівпровідників НАН України*

ПОВЕРХНЯ СТРУКТУР МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

У статті наведені результати досліджень поверхні зразків макропористого кремнію за допомогою методу електровідбиття, електронної мікроскопії та фур'є-спектроскопії.

Вступ.

Одним з актуальних напрямків сучасної фізики твердого тіла є дослідження фотонних кристалів [1], [2]. Двовимірні структури макропористого кремнію з фотонною забороненою зоною перспективні для створення фотонних аналогів напівпровідникових приладів, зокрема, приймачів ІЧ-випромінювання [3], [4]. Метод фотоелектрохімічного травлення *n*-кремнію дозволяє формувати циліндричні макропори з високою періодичністю та з великим співвідношенням глибини пори до її діаметра [5]. Однак дослідженню поверхні макропористого кремнію і залежностей властивостей цієї поверхні від умов виготовлення структур приділялося недостатньо уваги. Механізм формування макропор шляхом електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти пов'язаний з генерацією і перенесенням нерівноважних дірок до оброблюваної поверхні *n*-Si шляхом оптичної зоно-зонної генерації або ударної іонізації в сильному електричному полі [5]. При цьому сформована макропориста структура містить шари мікропористого кремнію на стінках макропор. Крім цього, згідно з експериментальними даними вимірів спектрів електровідбиття структур макропористого кремнію [6] на поверхні макропор формується вбудоване електричне поле F_e напруженістю вище 10^5 В/см, глибиною проникнення порядку 1 нм. У зв'язку з цим метою даної роботи є порівняльні дослідження вбудованого електричного поля і локальних центрів на поверхні структур макропористого кремнію за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії і результатів виміру спектрів електровідбиття.

Методика експерименту.

Структури макропористого кремнію були сформовані на основі пластин монокристалічного *n*-кремнію опором 2–5 Ом·см і орієнтацією [100]. Структури з довільним розподілом макропор були попередньо анізотропно протравлені в 10 % водному розчині КОН для формування затравних ямок. На періодичних структурах (період 8 мкм) затравні ямки були сформовані в результаті фотолітографічної процедури. Омичний контакт забезпечувався втиранням легкоплавкого сплаву In-Ga у край кремнієвої пластини вздовж її периметра. Зразок закріплювався в електрохімічній комірці і підключався до потенціостату за 3-електродною схемою [5]. Швидкість травлення складала 0,5 мкм/хв. При напрузі 0,5–1,5 В та струмі травлення 0,3÷5 мА були сформовані макропори діаметром $D_p = 1\div 15$ мкм і глибиною $h_p = 15\div 200$ мкм.

Мікроструктура зовнішніх поверхонь і поперечних розтинів макропор була досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу JEOL JSM- 6100, що працював у режимі 15 кВ. Дослідження проводилися як для зразків з нанокристалічними шарами мікропористого кремнію на стінках макропор, так і після ставлення їх за допомогою 10 % водного розчину КОН.

Природа локальних центрів на поверхні макропор була досліджена за допомогою виміру інфрачервоних спектрів поглинання з використанням фур'є-спектрометра JEOL JIR-7000. При вимірі спектрів поглинання зворотна поверхня структур була механічно зашліфована для виготовлення зразків макропористого кремнію товщиною 80 мкм. Для врахування поглинання кристалом кремнію була використана кремнієва пластина товщиною також 80 мкм.

Інформація про величину вбудованого електричного поля на поверхні макропор була отримана методом модуляційної спектроскопії електровідбиття. Цей метод є одним із найбільш чутливих й інформативних для дослідження зонної структури й електронних властивостей поверхні напівпровідникових матеріалів [6], [7]. Зразки макропористого кремнію досліджувалися в області прямого оптичного переходу близько 3,4 еВ. Спектральна розрізняльна здатність вимірювальної

системи складала 3 мВ. Виміри проводилися при кімнатній температурі стандартним електролітичним методом з використанням 10 % нормального розчину КСІ при прикладенні модулюючої напруги 1 В.

Результати експерименту та їх обговорення.

Вольт-амперні характеристики. Формування макропор у кремнії шляхом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти при освітленні є процесом, що саморегулюється та визначається густиною струму у кінці пори. При критичній густині струму має місце перехід від реакції розчинення, обмеженої переносом генерованих світлом дірок у кремнієвому аноді, до реакції, обмеженої переносом реагента з електроліту. У загальному випадку параметрами, що керують електрохімічним процесом в умовах його обмеження доставкою дірок, є густина струму j , напруга U та інтенсивність освітлення кремнієвого анода, яка визначає концентрацію генерованих фотодірок p_0 . Типова вольт-амперна характеристика (ВАХ) освітленого кремнієвого анода з $\rho = 4,5$ Ом·см у розчині плавикової кислоти наведена на рис. 1. На рисунку наведені також вихідні густина струму j та напруга U при формуванні структур. У процесі анодного розчинення кремнію морфологія його поверхні залежить від того, перенос маси або перенос заряду є чинником, що обмежує швидкість процесу. Якщо дифузія хімічних реагентів обмежена, то виникає поверхневий позитивний заряд дірок. При цьому пагорби поверхні розчиняються швидше, ніж западини, через більшу швидкість масообміну. Цей ефект відомий як електрополірування і спостерігається для густин струму, що перевищують критичну величину піка густини струму j (рис. 1).

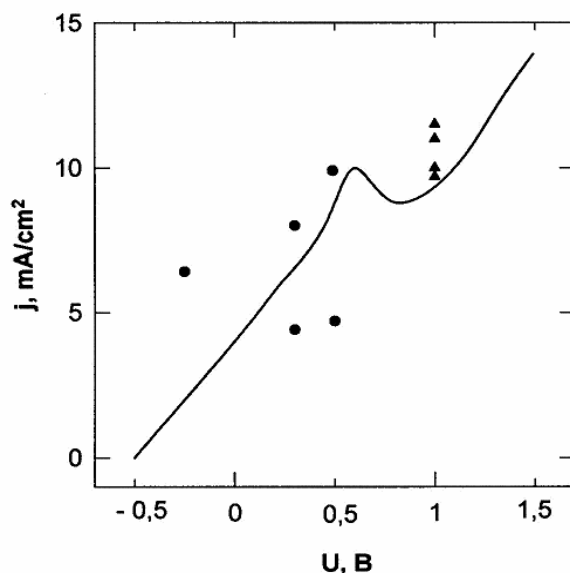


Рис. 1. Типова вольт-амперна характеристика контакту "n-Si-електроліт" для кремнієвого анода з $\rho = 4,5$ Ом·см (суцільна крива); залежність вихідної густини струму j від напруги U для експериментальних зразків макропористого кремнію (позначки)

Для вихідних напруг U , які менші області піка j , процес обмежений переносом дірок, концентрація яких вище в області западин. При цьому ефективна валентність розчинення кремнію росте від 2 до 4 [5]. Мікроструктура і склад локальних центрів на поверхні макропор істотно залежать від параметрів електрохімічного процесу: величини вихідної напруги U та густини струму j .

Електронна мікроскопія. Відповідно до результатів скануючої електронної мікроскопії (рис. 2) товщина мікропористих шарів на макропорах складає 100–700 нм. Електронно-мікроскопічні дослідження структур макропористого кремнію підтвердили взаємозв'язок між величиною струму фотоелектрохімічного травлення і структурою поверхні макропор. При низьких значеннях струму травлення формується стовпчаста структура мікропористого кремнієвого шару товщиною до 700 нм, а при високих значеннях струму травлення формуються більш тонкі шари мікропористого кремнію товщиною до 250 нм без стовпчастої структури. Так, при напрузі $U \cong 1$ В формовані макропори містять мікропористий шар товщиною порядку 500 нм.

Поверхня макропори залежить від режиму електрохімічного процесу і після травлення в КОН. Мікропористі шари майже цілком стравлюються після обробки в КОН протягом 10 секунд і стають шорсткуватими після обробки протягом 20 секунд за аналогією з обробкою мікропористих шарів на плоских підкладках у розчині NaOH [8].

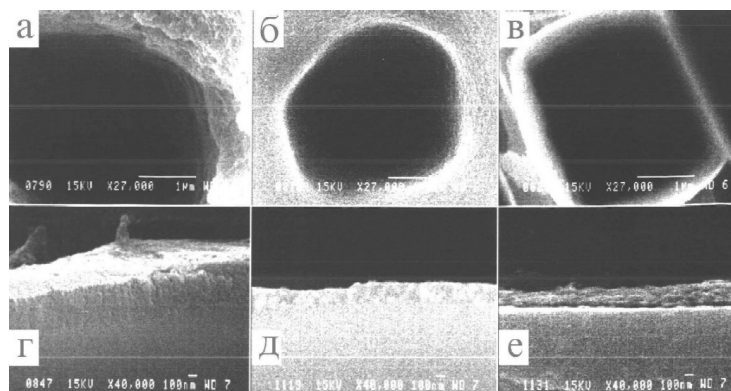


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення зовнішніх поверхонь макропор (а)–(в) і поперечних розтинів стінок макропор (г)–(е) структур, виготовлених при густинах струму 10 мА/см² (а) і (г), 11 мА/см² (б) і (д), 11,5 мА/см², (в) і (е)

Локальні хімічні стани. Хімічний склад поверхні макропор був досліджений за допомогою спектрів поглинання у ближній ІЧ-області. На рис. 3 наведені типові спектри поглинання для зразка № 1 (табл. 1) перед травленням у КОН та після нього. Дані фур'є-спектроскопії підтвердили, що шари мікропористого кремнію на стінках макропор містять гідриди, оксиди й органічні сполуки подібно мікропористим шарам на плоских підкладках [9]. Однак, піки поглинання більш інтенсивні завдяки більшій поверхні мікропористих шарів через присутність макропор. Після травлення в КОН інтенсивність піків поглинання знижується в 2–8 разів (рис. 3).

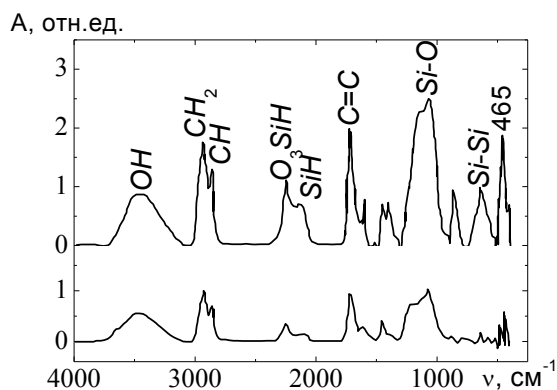


Рис. 3. Залежність поглинання (A) від хвильового числа ν структури макропористого кремнію до травлення в КОН (вгорі) та після травлення протягом 10 секунд (внизу)

У табл. 1 наведені інтенсивності піків поглинання відносно Si–O піка 1080 см⁻¹, що є присутнім в усіх досліджених зразках. Відповідно до табл.1, структури макропористого кремнію, виготовлені при значеннях $U_0 < 1В$ (менших піка ВАХ на рис. 1) після травлення в КОН протягом 20 секунд, містять, головним чином, піки Si–O і Si–Si. Гідридні піки відсутні в результаті стравлення мікропористого шару. Структури, виготовлені при $U \geq 1В$, містять гідридні піки, наявність яких можна пояснити присутністю залишкового мікропористого шару, який у цих зразках не стравлюється після аналогічної обробки в розчині КОН. При цьому Si–O піки більш інтенсивні у фур'є-спектрах через анодне розчинення кремнію, що призводить до формування окису кремнію, який перешкоджає стравленню мікропористого шару.

Таблиця 1

Хімічні стани, положення і відносна інтенсивність піків поглинання структур макропористого кремнію.

Хімічні стани	CH ₃	CH ₂	CH	O ₃ Si-H	Si-H	C=O	Колив. Si–O	Si–O	Si–Si
Піки поглинання, см ⁻¹	2950	2900	2860	2250	2145	1745	1650	1080	650
№ зразка	U_0	Інтенсивність піків поглинання, відн. од.							

1	0,25	–	–	–	–	–	–	–	1.0	3.0
2	0,3	–	–	–	0.75	–	–	–	1.0	–
3	0,5	1.8	3	–	–	–	–	0.8	1.0	–
4	0,5	1.5	2.0	1.3	0.8	1.7	2.7	2.0	1.0	1.6
5	1	1.5	2.1	1.7	1.4	11.7	2.3	1.4	1.0	1.4
6	1	–	0.86	0.74	0.04	–	1.46	–	1.0	2.4
7	1	0.42	0.71	0.51	0.07	0.30	0.78	0.22	1.0	0.35

Електровідбиття. У роботах [6], [7] відзначена поява вбудованого електричного поля на поверхні як мікропористого, так і макропористого кремнію. Автори [7] пов'язують цей ефект зі збільшенням товщини окисного шару в порівнянні з поверхнею монокристалічного кремнію і з формуванням додаткових поверхневих станів на границі “нанокристали кремнію – окис кремнію”. Ефект вбудованого електричного поля виявляється в появі періодичних осциляцій у спектрах електровідбиття (ефект Франца–Келдиша).

Відповідно до експериментальних даних вимірів спектрів електровідбиття [6], величина вбудованого електричного поля F_s на поверхні макропор змінюється в межах $(4.6 \div 8,6) \cdot 10^5$ В/см для досліджених структур макропористого кремнію (табл. 2); глибина проникнення F_s складає 0,98–1,7 нм. Величина вбудованого електричного поля росте зі збільшенням струму і напруги формування макропор. Як видно з табл. 2, зразки 1 і 2 з різною щільністю і глибиною макропор мають майже однакові значення струму травлення та вбудованого електричного поля.

Таким чином, вбудоване електричне поле визначається не геометрією структури, а параметрами фотоелектрохімічного травлення. Збільшення F_s зв'язане з формуванням більш щільного шару окислу при збільшенні напруги і струму електрохімічного процесу. Дані електронної мікроскопії (рис. 2) і спектрів інфрачервоного поглинання (рис. 3, табл. 1) підтверджують цей висновок. Формування вбудованого електричного поля на поверхні макропористого кремнію пов'язано також з існуванням поверхневих станів на границі кремній – окис кремнію, природа яких визначається як станами Si–O, так і зв'язками, що містять водень (табл. 1).

Таблиця 2

Режими формування, геометричні та електрооптичні параметри структур макропористого кремнію

Зразок	Режими виготовлення			Параметри зразків		Електрооптичні параметри		
	Струм I, ма	Напруга U, В	Діаметр пори, мкм	Глибина пори, мкм	Щільність пор, 10 ⁵ см ²	Вбудоване електричне поле, 10 ⁵ В/см	Глибина збагаченого шару l, нм	Параметр уширення, меВ
1	0,3–0,5	0,5	1-3	80	4,5	4,6	1,7	108
2	0,3–0,8	0,5	2	15	2,5	4,7	1,7	103
3	7	0,7	5	20	12,5	7,4	1,25	106
4	11,8-13	1	2-4	180	3,2	7,9	1,16	110
5	15	1,4–1,6	10–15	75	6,7	8,6	0,98	160

При прикладенні однорідного змінного електричного поля відбувається зміна діелектричної проникності кристалу:

$$\Delta\varepsilon \approx (E_g - h\omega - i\Gamma)^{-n}, \tag{1}$$

де $n \geq 2$ характеризує тип критичної точки; E_g – енергія прямого переходу; $\Gamma = h/\tau$ – феноменологічний параметр уширення, що пов'язаний з часом τ релаксації енергії збуджених світлом носіїв заряду.

Параметр уширення складає 103–110 меВ для структур макропористого кремнію, виготовлених при $U = 0,5–1$ В (табл. 2), що менше зміни його значення для бездефектної поверхні монокристалічного кремнію $\Gamma = 115$ меВ [10], [11]. Сигнал електровідбиття формується поверхнею макропор, обумовленою енергетичною діаграмою, зображеною на рис. 4, а. Отже, зменшення параметра уширення свідчить про високу структурну досконалість поверхні макропор.

Ошибка!

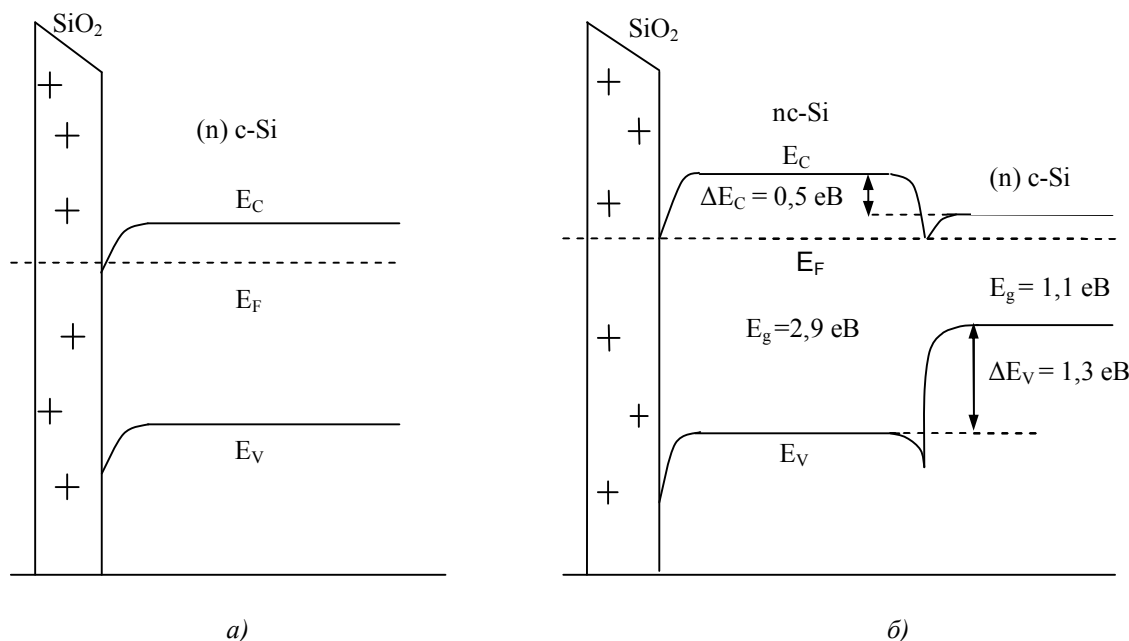


Рис. 4. Модель збагаченого поверхневого потенціалу на границі Si–Si₂ поверхні макропори з двовимірним електронним газом (а) і з нанокристалітами (б)

При збільшенні вихідної напруги виготовлення структур макропористого кремнію до $U_0 \geq 1.4\text{В}$ параметр уширення збільшується до 160 меВ (табл. 2). Нанокристали кремнію в цьому випадку можуть зберегтися на поверхні макропор у результаті неповного видалення шару мікропористого кремнію зі стінок макропор після травлення в КОН відповідно до енергетичної діаграми, наведеної на рис. 4, б. Останній результат погоджується з даними виміру спектрів електровідбиття плоских шарів мікропористого кремнію, для яких параметр уширення складає 138 меВ [7].

Висновки.

Проведено порівняльний аналіз поверхні макропористого кремнію методами електронної скануючої мікроскопії, інфрачервоного поглинання і модуляційної спектроскопії електровідбиття. Встановлено, що мікроструктура, склад локальних центрів і величина вбудованого електричного поля на поверхні макропор істотно залежать від параметрів електрохімічного процесу: величини вихідної напруги і густини струму.

Вбудоване електричне поле формується на границі «кремній – окис кремнію» позитивно зарядженими поверхневими станами (гідриди, оксиди, асиметричні структури кремнію й органічні речовини). Величина вбудованого електричного поля збільшується від $5 \cdot 10^5$ В/см до $9 \cdot 10^5$ В/см з формуванням більш щільного шару окислу та зі збільшенням величини напруги та струму електрохімічного травлення макропор у *n*-кремнії.

Структури макропористого кремнію, виготовлені при вихідних значеннях напруги, менших піка вольт-амперної характеристики, містять стовпчасту структуру мікропористого шару на стінках макропор товщиною до 700 нм. Після обробки в розчині КОН мікропористі шари страляються. Отримані структури мають параметр уширення 103–110 меВ, менший його значення для бездефектної поверхні монокристалічного кремнію (115 меВ). Сигнал електровідбиття формується збагаченим шаром на поверхні макропор, отже, зменшення параметра уширення свідчить про високу структурну досконалість поверхні макропор.

При напрузі формування макропор, більший піка вольт-амперної характеристики, формуються щільні шари мікропористого кремнію на поверхні макропор товщиною до 250 нм без стовпчастої структури. Після травлення в КОН у таких структурах зберігаються залишкові мікропористі шари, при цьому параметр уширення збільшується до 160 меВ і перевершує його значення для бездефектної поверхні монокристалічного кремнію. Останній результат погоджується з даними виміру спектрів електровідбиття плоских шарів мікропористого кремнію, для яких параметр уширення складає 138 меВ.

ЛІТЕРАТУРА:

1. John S. Strong Localization of Photonic in Certain Disordered Dielectric Structures // Phys. Rev. Lett. – Vol. 58, № 23. – 1987. – P. 2486–2489.
2. Lehmann V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped *n*-Type Silicon // J. Electrochem. Soc. – Vol. 140, № 10. – 1993. – P. 2836–2843.
3. Karachevtseva L.A., Lytvynenko O.A., Stronska E.J. Development and optical characteristics of the macroporous silicon structures // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – Vol. 3, No. 1. – 2000. – P. 22–25.
4. Karachevtseva L.A., Lytvynenko O.A., Malovichko E.A., Stronska E.J. Optical transmittance of 2D macroporous silicon structures // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. – Vol. 4, No. 4. – 2001. – P. 347–351.
5. Карачевцева Л.А., Литвиненко О.О., Маловичко Е.А., Стронська О.Й. Дослідження процесу електрохімічного формування макропор у кремнії // Теоретична й експериментальна хімія. – Том 36, № 3. – 2000. – С. 193–197.
6. Holiney R.Y., Matveeva L.A., Venger E.F., Litvinenko A.O., Karachevtseva L.A. Electroreflectance study of macroporous silicon surfaces // J. Applied Surface Science. – Vol. 172. – 2001. – P.214–219.
7. Венгер Є.Ф., Голіней Р.Ю., Матвеева Л.О. Дослідження електронної зонної структури пористого кремнію методом електровідбиття // Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка. – Випуск 36. – 2001. – С. 199–211.
8. Song M., Fukuda Y., Furuya K. // J. Surface Analysis – № 3. – 1997. – P. 446–450.
9. Fukuda Y., Zhou W., Furuya K., Suzuki H. // J. Electrochem. Soc. – № 146. – 1999. – P. 2697–2700.
10. Gorbach T.Ya., Holiney R.Y., Matveeva L.A., Venger E.F. Electroreflectance spectroscopy and scanning electron microscopy study of microrelief silicon wafers with various surface pretreatments // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. – Vol. 1, No. 1. – 1998. – P. 66–70.
11. Holiney R.Y., Matveeva L.A., Venger E.F. Investigation of the undersurface damage layers in silicon wafers // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. – Vol. 2, No. 4. – 1999. – P. 10–12.

ГОЛШЕЙ Роман Юрійович – кандидат фізико-математичних наук, співробітник відділу № 18 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– спектроскопія електровідбиття напівпровідників.

Тел.: 8–044–525–83–17.

ДАНДУР'ЯНЦ Олег Іванович – аспірант Національного технічного університету України “КПІ”.

Наукові інтереси:

– отримання та дослідження властивостей фотоприймальних приладів на основі макропористого кремнію.

E-mail: ahumado@ukr.net

КАРАЧЕВЦЕВА Людмила Анатоліївна – доктор технічних наук, керівник відділу № 20 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– отримання та дослідження властивостей фотонних кристалів.

Тел.: 8–044–525–98–15.

ЛИТВИНЕНКО Олег Олександрович – кандидат технічних наук, співробітник відділу № 20 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– технології виготовлення пористих напівпровідникових структур.

Тел.: 8–044–525–98–15.

МАТВЕСВА Людмила Олександрівна – доктор фізико-математичних наук, співробітник відділу № 18 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– спектроскопія електровідбиття напівпровідників.

Тел.: 8–044–525–83–17.

ОНИЩЕНКО Володимир Федорович – аспірант Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– дослідження фотоелектричних властивостей структур макропористого кремнію.

СТРОНСЬКА Олена Йосипівна – науковий співробітник відділу № 20 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– технологія пористих напівпровідникових структур.

Тел.: 8–044–525–98–15.

Подано 24.03.2005

Голиней Р.Ю., О.І. Дандур'янци О.І., Карачевцева Л.А., Литвиненко О.О., Матвеева Л.О.,
Онищенко В.Ф., Стронська О.І. Поверхня структур макропористого кремнію
Голиней Р.Ю., Дандур'янци О.І., Карачевцева Л.А., Литвиненко О.А., Матвеева Л.А.,
Онищенко В.Ф., Стронська Е.І. Поверхность структур макропористого кремния
Holiney R.Y., Dandur'yants O.I., Karachevzeva L.A., Litvinenko O.O., Matveeva L.O.,
Onischenko V.F., Stronska O.J.. The surface of the structures of macroporous silicon

УДК 546.28

**Поверхня структур макропористого кремнію / Р.Ю. Голиней, О.І. Дандур'янци,
Л.А. Карачевцева, О.О. Литвиненко, Л.О. Матвеева, В.Ф. Онищенко, О.І. Стронська**

У статті наведені результати досліджень поверхні зразків макропористого кремнію за допомогою методу електровідбиття, електронної мікроскопії та фур'є-спектроскопії.

УДК 546.28

**Поверхность структур макропористого кремния / Р.Ю. Голиней, О.И. Дандур'янци,
Л.А. Карачевцева, О.А. Литвиненко, Л.А. Матвеева, В.Ф. Онищенко, Е.И. Стронская**

В статье приведены результаты исследований поверхности образцов макропористого кремния при помощи метода электроотражения, электронной микроскопии и фурье-спектроскопии.

УДК 546.28

**The surface of the structures of macroporous silicon / R.Y. Holiney, O. I. Dandur'yants,
L.A. Karachevzeva, O.O. Litvinenko, L.O. Matveeva, V.F. Onischenko, O.J. Stronska**

In the article was demonstrated results of research of the surface macroporous silicon structures with the help of method of electroreflection, electronic microscopy and Fur'e-spectroscopy.