

## ВПЛИВ ФОТОАНОДУВАННЯ НА МОРФОЛОГІЮ Й ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ, МОДИФІКОВАНИХ $\text{HCl}$ І $\text{HBr}$ <sup>1</sup>

*Запорізька державна інженерна академія*

Исследованы структурные и электрофизические свойства слоев пористого кремния, модифицированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  при их фотоанодировании. Установлены за-висимости между пористостью, толщиной слоя и концентрацией раствора в условиях фотоанодирования образцов пористого кремния.

Досліджено структурні й електрофізичні властивості шарів пористого кремнію, модифікованих  $\text{HCl}$  і  $\text{HBr}$  за умов фотоанодування. Встановлено залежності між по-ристістю, товщиною шару та концентрацією розчину за умов фотоанодування зразків пористого кремнію.

*Вступ.* Пористий кремній є перспективним матеріалом мікро-, нано- й опто-електроніки [1]. Під час електролітичного анодування (ЕА) кремнію в розчинах  $\text{HF}$  утворюються вузькі канали травлення, які прямують вглиб кремнієвого зразка [2]. Розмір каналів визначають параметри формування та вплив фізичних процесів на ЕА. До зазначених процесів відносять відпалювання [3], електронне й лазерне опромі-нення [4,5], імпульсне поширення теплоти [6], радіаційне опромінення [7], екзо-термічні процеси горіння та вибуху в пористому кремнії [8], а також фотоанодування [9]. За умов фотоанодування зразка відмічено, що освітлення прискорює процес хі-мічної взаємодії шару пористого кремнію (ПК) з розчином, проте спектральний склад освітлення не відіграє значної ролі у формуванні ПК. Авторами роботи [9] дослід-жено яскравість фотолюмінесценції під час фотоанодування зразків монокристаліч-ного кремнію. З висновків аналізу робиться припущення, що фотоанодування сприяє збільшенню пористості, зростанню кисню та посиленню неупорядкованості у шарі ПК. Дослідження електрофізичних характеристик за умов фотоанодування в літе-ратурі не освітлюються.

*Постановка завдання.* Метою роботи було дослідження впливу фотоаноду-вання на морфологію й електрофізичні властивості шарів пористого кремнію, модифікованих  $\text{HCl}$  і  $\text{HBr}$ .

*Основний матеріал і методика досліджень.* У роботі використовували плас-тини монокристалічного кремнію марки КДБ-4,5 з орієнтацією (100)  $p$ -типу товщиною 300 мкм. Концентрація легуючої домішки бору становить  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Анодне травлення проводили за кімнатним освітленням зразка, а також освітленням його лампою розжарювання потужністю 500 Вт<sup>2</sup>. Оцінку пористості зразка здійснювали гравіметричним методом. Зразки виготовляли у розчинах  $\text{HF}$  (48 %) :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HBr}$  = 16 : 80 : 7...16 : 80 : 2 ваг. ч. та  $\text{HF}$  (48 %) :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HCl}$  = 16 : 80 : 7...16 : 80 : 2 ваг. ч. протягом від 30 с до 10 хв. за щільності струму 30 мкА/см<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Виконано під керівництвом професора, к.т.н. Швеця Є.Я.

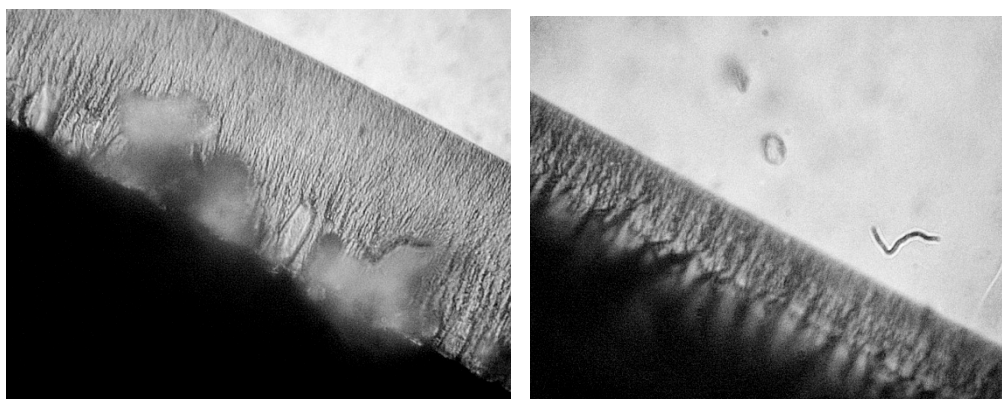
<sup>2</sup> Виготовлення зразків і дослідження електрофізичних і структурних властивостей проведено у лабораторіях кафедр ФБМЕ та ОМТ ЗДІА

Дослідження морфології шарів ПК виконували з використанням оптичного мік-роскопа «Neophot-32», товщину шарів вимірювали на відколі ПК за допомогою мік-рометра мікроскопа.

Вимірювання часу життя неосновних носіїв заряду здійснювали за методом мо-дуляції провідності у точковому контакті. Вимірюваний зразок включали до електричного кола. Одним із струмопроводів слугував омичний контакт великої площини, інший контакт здійснювали притискуванням точкового металевого зонда до поверхні пластини монокристалічного кремнію. Точковий контакт є емітером, через який у прямому напрямку пропускають два зрушені за часом імпульси струму. Амплітуди зазначених імпульсів є однаковими та постійними (режим генератора струму). Падіння напруги на зразку, що обумовлене проходженням цих імпульсів, спостерігали на екрані осцилографа.

Дослідження дрейфової рухливості проводили методом вимірювання часу прольоту носіїв заряду через зразок у інтервалі температур 190...360 К та напруженості електричного поля  $2 \cdot 10^3 \dots 3 \cdot 10^4$  В/см. Надлишкову концентрацію носіїв заряду в зразку створювали імпульсом випромінювання з довжиною хвилі 0,337 мкм і тривалістю  $\sim 8$  нс, який одержували від азотного лазера ЛПІ-21. До зразків було прикладено імпульсну напругу тривалістю  $\sim 1$  мс за наявності часу затримки  $\sim 100$  мкс між моментами подавання напруги й імпульсу випромінювання. Виміри проводили в режимі сильної інжекції, коли впливом електричного поля дрейфуючих носіїв заряду не можна зневажити. Постійна часу на вході підсилувача була значно меншою ніж час прольоту.

*Теорія та аналіз одержаних результатів.* Дослідження структури і морфології плівок ПК та їх морфології показало, що товщина шару та розміри пор для зразків, що виготовлено в розчині  $HF (48\%) : H_2O : HBr = 16 : 80 : 2$  ваг. ч. (рис. 1,*а*) і  $HF (48\%) : H_2O : HBr = 16 : 80 : 7$  ваг. ч. (рис. 1,*б*) становлять 15 і 7 мкм відповідно.



*а*

*б*

*а* - зразок, що виготовлено у розчині  $HF (48\%) : H_2O : HBr = 16 : 80 : 2$  ваг. ч.

*б* - зразок, що виготовлено у розчині  $HF (48\%) : H_2O : HBr = 16 : 80 : 7$  ваг. ч.

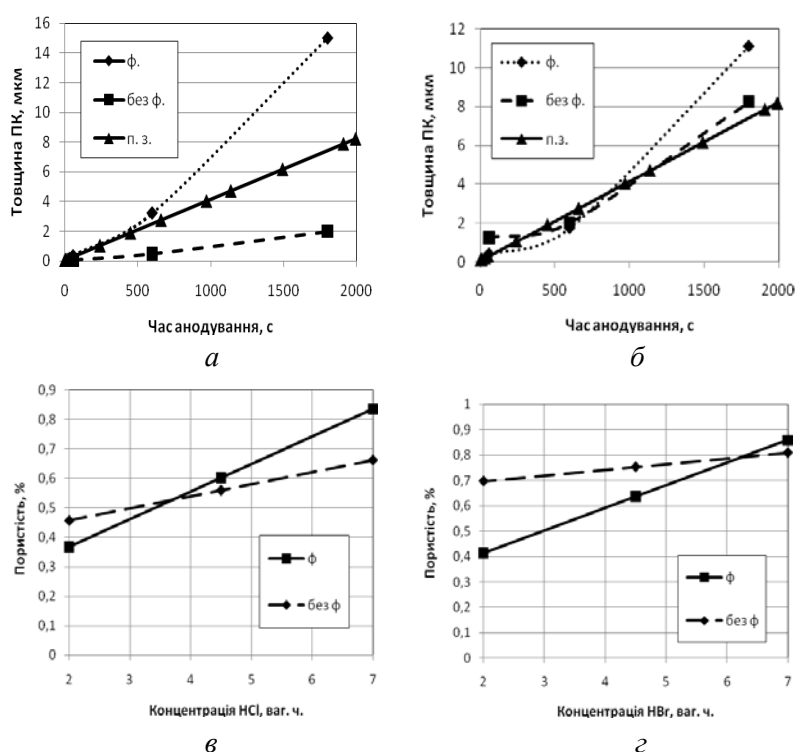
**Рисунок 1** – Зображення відколу пористих структур зі збільшенням  $\times 1000$

Виходячі з рис. 1 можна зробити висновок, що під час збільшення концентрації галогенів в електроліті розміри пор зменшуються незалежно від часу травлення.

На рис. 2,*а,б* представлено залежності товщини від часу анодування для зразка, виготовленого в розчині  $HF (48\%) : C_2H_5OH = 66 : 33$  ваг. ч. за щільності струму  $30$  мкА/см<sup>2</sup> (промисловий зразок) і експериментальних зразків,

модифікованих  $HCl$  і  $HBr$ . Оцінюючи їх можна зробити такі висновки: товщини є дуже чутливими до змінювання часу анодування; середнє зростання товщини шару для зразків, виготовлених в розчині  $HF : H_2O : HCl$ , за умов фотоанодування і без нього відповідно дорівнює 8,33 та 1,11 нм/с, а для зразків, виготовлених в розчині  $HF : H_2O : HBr$ , за умов фотоанодування та без нього відповідно – 6,18 та 4,584 нм/с.

Фотоанодування під час виготовлення ПК по-різному позначається на показниках пористості. При змінюванні концентрації  $HCl$  від 5 ваг. ч. і більше процес фотоанодування призводить до зростання пористості на 20 % (рис. 2,в). На відміну від  $HCl$  вплив фотоанодування при модифікації  $HBr$  є менш вираженим (рис. 2,г). Варто підкреслити, що за умови фотоанодування зразки, що виготовлено у розчинах  $HCl$  і  $HBr$ , мають схожі тенденції змінювання показника пористості. Таким чином, існує тісний зв'язок між фотоанодуванням, пористістю й концентрацією галогенвмістних кислот.



(а, б) промисловий зразок (п.з.); (а) зразки, виготовлені в розчині  $HF$  (48 %) :  $H_2O$  :  $HBr$  = 16 : 80 : 7 ваг. ч.; (б) зразки, виготовлені в розчині  $HF$  (48 %) :  $H_2O$  :  $HCl$  = 16 : 80 : 7 ваг. ч.

**Рисунок 2** – Залежність товщини ПК від часу анодування в електролітах  $HCl$  (а) і  $HBr$  (б) та пористості від концентрації  $HCl$  (в) і  $HBr$  (г)

В роботі було виконано дослідження електричних й електрофізичних властивостей зразків ПК: опору, дрейфової рухливості дірок та часу життя неосновних носіїв заряду. Дані про параметри поверхні, а також електричні й електрофізичні характеристики зразків ПК, виготовлених у розчинах  $HF : H_2O : HBr$  = 16 : 80 : 7...16 : 80 : 2 ваг. ч. і  $HF : H_2O : HCl$  = 16 : 80 : 7...16 : 80 : 2 ваг. ч., наведено у табл. 1.

Встановлено, що поверхневий опір зразків ПК, які виготовлено у розчині  $HF : H_2O : HBr$  за умов освітлення лампою розжарювання потужністю 500 Вт, змінюється значно (з 0,77 до 262,9 Ом·см<sup>2</sup>) за рахунок зменшення фрактальної розмірності структури. Фотоанодування значно впливає на процес генерації дірок

біля поверхні, збільшення їх концентрації та швидкості травлення монокристалічної пластини.

Дрейфова рухливість у межах  $6,5 \cdot 10^{-3} \dots 6,9 \cdot 10^{-3}$  обумовлена неупорядкованою структурою ПК і контролем перенесення носіїв заряду на локалізованих центрах.

**Таблиця 1** – Параметри поверхні, електричні й електрофізичні характеристики пористих шарів, одержаних при модифікації *HCl* і *HBr*

Назва зразка	Склад розчину, ваг. ч.	Пористість, %	Поверхневий опір, Ом·см		Дрейфова рухливість дірок в ПК, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Час життя неосновних носіїв заряду в ПК, мкс	Освітлення лампою розжарювання (+)/денне освітлення (-)
			до анодування	після анодування			
БК1	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HBr</i> = 16:80:7	86	0,77	262,9	$6,5 \cdot 10^{-3}$	126	+
БК6	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HB r</i> = 16:80:2	55	2,49	299,1	$5,5 \cdot 10^{-3}$	10	+
СК5	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HBr</i> = 16:80:7	67	0,53	2,26	$6,7 \cdot 10^{-3}$	80	-
СК4	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HBr</i> = 16:80:2	80	0,45	6,79	$6,9 \cdot 10^{-3}$	80	-
ЧБК4	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HCl</i> = 16:80:7	66	0,38	2,26	$6,8 \cdot 10^{-3}$	114	+
ЧБК3	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HCl</i> = 16:80:2	46	0,33	2,70	$6,7 \cdot 10^{-3}$	108	+
ЧБК8	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HCl</i> = 16:80:7	40	0,58	2,72	$6,5 \cdot 10^{-3}$	95	-
ЧБК12	<i>HF:H<sub>2</sub>O:HCl</i> = 16:80:2	37	10,42	105,6	$6,6 \cdot 10^{-3}$	116	-

### Висновки

Дослідженням виявлено, що за різної концентрації *HCl* і *HBr* спостерігається змінювання розміру пор і товщини шару ПК. Також показано, що галогенвмісні кислоти впливають на електричні й електрофізичні властивості шарів ПК, виготовлених за умов фотоанодування. Освітлення зразків стимулює швидкість утворення ПК і впливає на їх пористість.

### ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зимин, С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С. П. Зимин // Соровский образовательный журнал. Физика. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101-107.
2. Горячев, Д. Н. О механизме образования пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 9. – С. 1130-1134.
3. Робота виходу поруватого кремнію після термічного відпалу в умовах високого вакууму / [Г. М. Мужик, М. М. Козак, Л. С. Монастирський, П. С. Кособуцький] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006, Т. 6. – № 4. – С. 647-649.
4. Костишко, Б. М. Влияние последовательного электронного и лазерного облучения на фотолюминесценцию пористого кремния / Б. М. Костишко, А. М. Орлов // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68, № 3. – С. 58-63.
5. Кавивчак, В. С. Плавление пористого кремния при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности / В. С. Кавивчак, Н. А. Давлеткильдеев // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 12-17.
6. Монастирський, Л. С. Вплив імпульсної дії на динаміку температурних полів в надгратці поруватого кремнію / Л. С. Монастирський, А. М. Брода, О. Й. Мельник // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 55-60.
7. Радиационная стойкость пористого кремния / В. В. Ушаков, В. А. Дравин, Н. Н. Мельник и др. // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 9. – С. 1126-1129.

8. Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии / *С. К. Лазарук, А. В. Долбик, П. В. Жагиро и др.* // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 8. – С. 917-919.
9. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием / *Е. В. Астрова, В. В. Ратников, Р. Ф. Витман и др.* // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 10. – С. 1261-1268.

Стаття надійшла до редакції 01.11.2011 р.  
Рецензент проф. І.Ф. Червоний