

УДК 541.013+621.315

Л.А. Карачевцева, О.О. Литвиненко, О.Й. Стронська

Вплив вихідних параметрів електрохімічного процесу на травлення макропор у кремнії

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ-28, 03028, Україна, (8-044)265-98-15
E-mail: lakar@isp.kiev.ua*

Досліджено процес формування макропор у кремнії при стаціонарному освітленні і постійній густині струму протягом електрохімічного процесу в залежності від вихідної напруги на кремнієвому аноді U_0 . Стабільне формування макропор починається при досягненні напруги U_c , яка відповідає критичній концентрації дірок p_c на границі “кремній-електроліт”. При $U_0 > U_c$ процес формування макропор є нестійким.

Ключові слова: макропористий кремній, електрохімічне травлення, параметри електрохімічного процесу.

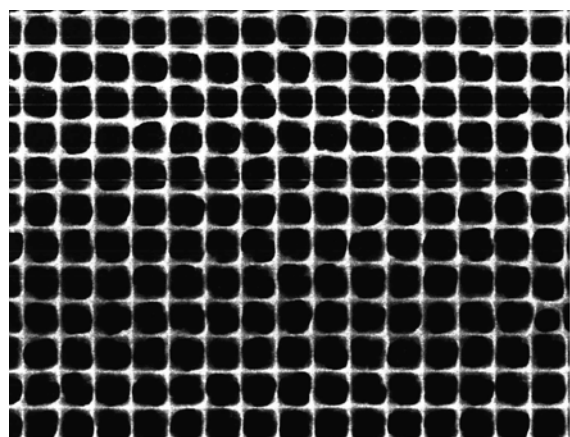
Стаття постуила до редакції 27.02.2003; прийнята до друку 23.05.2003.

I. Вступ

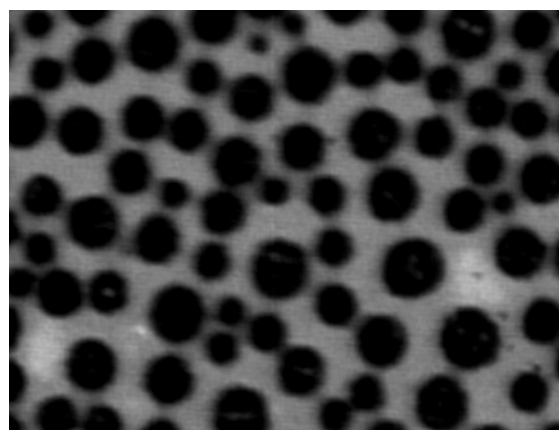
Механізм формування макропор у кремнії за допомогою електрохімічного травлення в розчині фтористоводневої кислоти пов'язаний з генерацією та переносом нерівноважних дірок до оброблюваної поверхні n -Si в результаті оптичної зона-зонної генерації або ударної іонізації в сильному електричному полі [1]. Формування макропор у кремнії при електрохімічному травленні в розчині фтористоводневої кислоти при освітленні є процесом, який саморегулюється та визначається густиною струму біля кінців пор. При критичній

густині струму, яка відповідає 1-му піку вольт-амперної характеристики межі “кремній-електроліт”, має місце перехід від реакції розчинення, обмеженої переносом генерованих світлом дірок у кремнієвому аноді, до реакції, обмеженої переносом реагенту з електроліту.

У роботах [2,3] досліджено режими електрохімічного формування пор в структурах макропористого кремнію, що важливо для травлення циліндричних макропор і для керування їх діаметром. У рамках дифузійно-дрейфової моделі визначено співвідношення між параметрами електрохімічного процесу (інтенсивністю освітлення,



а)



б)

Рис. 1. Зображення зовнішньої поверхні двовимірної фотонної структури макропористого кремнію з періодичним (а) та довільним (б) розташуванням пор.

густиною струму, прикладеною напругою). Встановлено, що режим постійної напруженості електричного поля кращий для стабільного формування макропор, оскільки супроводжується найменшою зміною густини струму й інтенсивності освітлення напівпровідникового аноду. Для цього режиму умова постійної концентрації дірок на кінцях пор збігається з умовою постійності густини струму. Експериментальні залежності параметрів електрохімічного процесу формування макропор відповідають дифузійно-дрейфовій моделі переносу нерівноважних дірок при товщині аноду, яка перевищує довжину дифузії дірок, і при порівняно великих радіусах макропор. У роботі [4] досліджена залежність хімічного складу і структури поверхні макропор від початкових значень напруги і густини струму при їх формуванні. Структури, виготовлені при значеннях напруги, вищих від положення 1-го піку вольт-амперної характеристики, містять додаткові гідридні піки. В даній роботі продовжено дослідження процесу формування макропор у кремнії при стаціонарному освітленні і постійній густині струму протягом електрохімічного процесу в залежності від вихідної напруги на кремнієвому аноді.

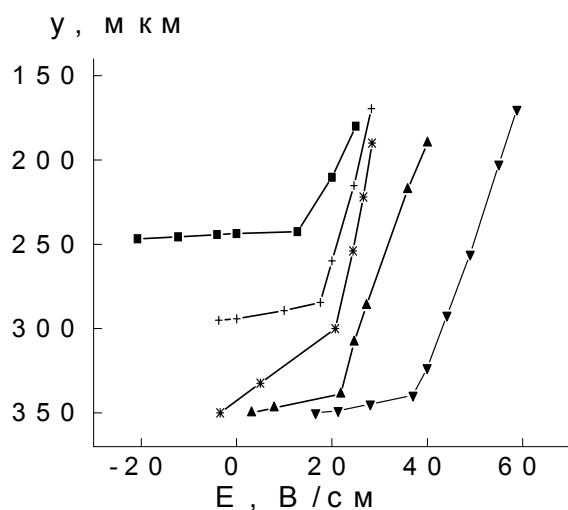
II. Методика експерименту

Для виготовлення структур макропористого кремнію були використані пластини n - Si з опором

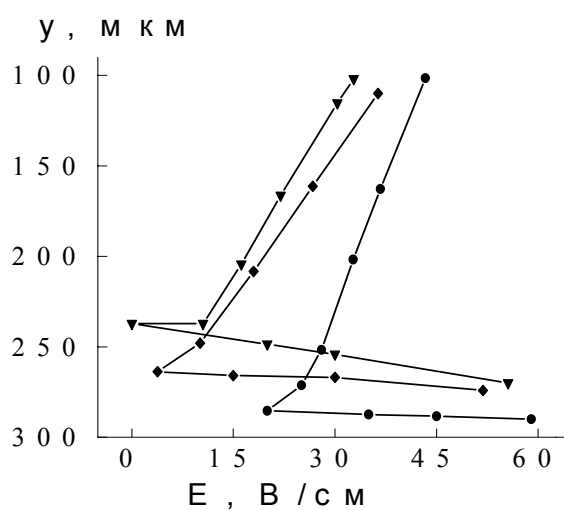
концентрацією $N_p = (1-6)10^6 \text{ см}^{-1}$ (таблиця) були сформовані в періодичні та довільні структури (рис. 1) в результаті генерації світлом, що сильно поглинається, дірок і переносу їх до межі "Si-електроліт" [2]. Струм протягом електрохімічного процесу складав $I = 1-7 \text{ мА}$, густина струму через макропори $-j = 10-60 \text{ мА/см}^2$. Додаткове анізотропне травлення в 10% розчині КОН було використане для видалення продуктів електрохімічного процесу зі стінок макропор.

III. Результати досліджень та їх аналіз

На рис. 2а приведені залежності товщини кремнієвого аноду (відстані до кінців макропор y) від напруженості електричного поля на кремнієвому аноді (E) протягом електрохімічного процесу в режимі постійності струму ($I = \text{const}$) і інтенсивності освітлення ($p_0 = \text{const}$) для вихідних значень напруг U_0 , менших 1-го піку вольт-амперної характеристики [4]. Початкова стадія збільшення напруги не супроводжується помітним формуванням макропор. Цей процес починається при досягненні граничної напруженості електричного поля E_c , яка відповідає вигину кривих на рис. 2а. Практично пропорційна залежність напруженості електричного поля від товщини кремнієвого анода може свідчити про те, що стійке формування макропор починається при умові рівності дифузійної довжини нерівноважних дірок по полю (L^+) товщині кремнієвого анода або при



а



б

Рис. 2. Залежності товщини кремнієвого аноду y від напруженості електричного поля E :

- (а) при вихідній напрузі, меншій значення 1-го піку вольт-амперної характеристики; ■ - зразок № 1, + - зразок № 2, * - зразок № 3, ▲ - зразок № 4, ▼ - зразок № 5 (табл.);
 (б) при вихідній напрузі, більшій значення 1-го піку вольт-амперної характеристики; ▼ - зразок № 6, ◆ - зразок № 7, ● - зразок № 8 (табл.).

2-5 Ом-см та орієнтацією $\langle 100 \rangle$. Макропори діаметром $D_p = 1-6 \text{ мкм}$, глибиною $h_p = 70-200 \text{ мкм}$ і

досягненні критичної концентрації дірок p_c на межі "кремній-електроліт". Розглянемо ці дві умови.

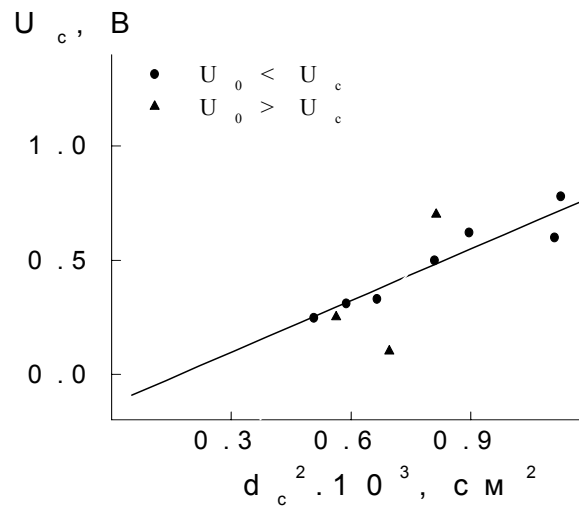


Рис. 3. Залежність напруги на кремнієвому аноді U_c від квадрату його товщини d_c .

Рішення рівняння безперервності для потоку дірок від освітленої поверхні кремнієвого аноду до межі “кремній-електроліт” визначається рівнянням [2]:

$$p(y) = p_0 \exp\left(-\frac{y}{L^+}\right)$$

$$\frac{y}{L^+} = \frac{U}{2(kT/e)} \left(\sqrt{1 + \frac{4(kT/e)y^2}{\mu_p \tau_p U^2}} - 1 \right) = A \quad (1)$$

де: L^+ – дифузійна довжина нерівноважних дірок по полю, A – постійна величина. Згідно (1) обидві розглянуті умови припускають квадратичну залежність напруги на кремнієвому аноді U_c від його товщини $y = d_c$: $U_c = d_c^2 (\mu_p \tau_p)^{-1} - A(k/e)$; при цьому умова рівності дифузійної довжини нерівноважних дірок по полю товщині кремнієвого анода ($L^+ = d_c$) означає $A = 1$. На рис. 3 приведено залежність $U_c = f(d_c^2)$. Експериментальні значення коефіцієнтів

($\mu_p \tau_p$)⁻¹ і $A(k/e)$, згідно рис. 3, відповідають значенню $A = 0.5$. Отже, для досліджуваної системи процес формування макропор починається при умові досягнення критичної концентрації дірок p_c на межі “кремній-електроліт”, що виконується при товщині кремнієвого анода d_c , меншій за дифузійну довжину дірок по полю L^+ . Коефіцієнт $\mu_p \tau_p$ залежності, яку приведено на рис. 3, відповідає середнім параметрам дірок у вихідних пластинах кремнію ($\mu_p = 450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $\tau_p = 10^{-6} \text{ s}$ [2]), що підтверджує припущення про початок стійкого формування макропор при досягненні критичної концентрації дірок.

На рис. 2б представлені залежності напруженості електричного поля на кремнієвому аноді від відстані до кінців макропор для режиму $I = \text{const}$, $p_0 = \text{const}$ при вихідних значеннях напруженості електричного поля $E > E_c$. У цьому випадку початкова стадія

Таблиця.

Параметри структур макропористого кремнію.

№ зразка	I, мА	j_0 , мА/см ²	h_p , мкм	D_p , мкм	$N_p \cdot 10^{-5}$, см ⁻²	d_c , мкм	E_c , В/см
1	7	56.7	70	2	50	243	12.8
2	3.7	30.0	120	2	50	285	17.6
3	5	129.6	160	1	62.5	299	20.7
4	3.5	16.8	160	6	9.375	338	22.0
5	5	32.4	180	2	62.5	338	37.5
6	1.65	13.4	160	2	50	237	10.5
7	1.4	11.4	160	2	50	250	10.2
8	7	40.4	140	3	31.25	273	25

зниження напруги супроводжується нестабільністю процесу. Стійке формування макропор починається після проходження мінімального значення напруженості електричного поля E_c . Поверхня таких структур покрита світлим шаром окислу. На рис. 3 приведено значення U_c і d_c для точок, що відповідають вигину кривих рис. 2б. Визначення коефіцієнта A в цьому випадку ускладнено через розброс даних по U_c і d_c .

Досягнення в досліджених зразках критичної концентрації дірок p_c для початку стійкого формування макропор свідчить про те, що перехідна область від реакції розчинення, обмеженої переносом генерованих світлом дірок у кремнієвому аноді, до реакції, обмеженої переносом реагенту з електроліту [1], досить вузька. При цьому можна говорити про рівновагу між концентрацією дірок і концентрацією електроліту.

При виконанні умови постійності концентрації дірок на кінцях макропор з (1) впливає зменшення напруги і напруженості електричного поля протягом електрохімічного процесу. Однак, згідно з експериментальними даними, приведеними на рис. 2 та рис. 4, має місце протилежна ситуація: протягом електрохімічного процесу формування макропор напруженість електричного поля зростає. Згідно [1,5] цей процес може бути пов'язаний з масопереносом продуктів реакції в електроліті і зменшенням концентрації електроліту на межі "кремній-електроліт"; при цьому коефіцієнт реакції зменшується.

IV. Висновки

Досліджено процес формування макропор у кремнії при стаціонарному освітленні та постійній густині струму протягом електрохімічного процесу в залежності від вихідної напруги на кремнієвому аноді U_0 . Початкова стадія збільшення напруги не супроводжується помітним формуванням макропор. Стійке формування макропор починається при досягненні граничної напруженості електричного поля E_c , що відповідає критичній концентрації дірок p_c на межі "кремній-електроліт". Для дослідженої системи умова критичної концентрації дірок p_c на межі "кремній-електроліт" виконується при товщині кремнієвого анода $d_c \approx 0,5L^+$ для $U_0 < U_c$. При формуванні макропор перехідна область від реакції розчинення, обмеженої переносом генерованих світлом дірок у кремнієвому аноді, до реакції, обмеженої переносом реагенту з електроліту, вузька. У процесі стійкого формування макропор при стаціонарному освітленні і постійній густині струму міняється коефіцієнт реакції. При $U_0 > U_c$ процес формування макропор нестабільний, формування макропор починається після проходження мінімального значення напруженості електричного поля E_c .

Карачевцева Л.А. – д.т.н., зав. відділом Інституту фізики напівпровідників НАНУ;

Литвиненко О.О. – к.т.н., науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників НАНУ;

Стронська О.Й. – науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників НАНУ.

- [1] V Lehmann. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon // *J. Electrochem. Soc.*, **140**(10), pp. 2836-2843 (1993).
- [2] Л.А. Карачевцева, О.А. Литвиненко, Э.А. Маловичко. Стабилизация процесса электрохимического формирования макропор в n-Si // *Теоретическая и экспериментальная химия*, **34**(5), сс. 314-318 (1998).
- [3] L.A. Karachevtseva, O.A. Lytvynenko, and E.J. Stronska. Development and optical characteristics of the macroporous silicon structures // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **3**(1), pp. 22-25 (2000).
- [4] А. Гершинский, Л. Миронова. Исследование поведения кремния в водных растворах HF // *Электрохимия*, **25**(10), сс. 1374-1379 (1989).
- [5] Л.А. Карачевцева, О.А. Литвиненко, Е.И. Стронская. Исследование локальных химических состояний в структурах макропористого кремния // *Теоретич. и эксперим. химия*, **39**(2), сс. 77-81 (2003).

L.A. Karachevtseva, O.O. Lytvynenko, and O.J. Stronska

Influence of Initial Parameters of the Electrochemical Process on Macropore Etching in Silicon

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,
45 Nauki Prsp., Kyiv, 03028, Ukraine (8-044)265-98-15, E-mail: lakar@isp.kiev.ua*

There were investigated process of macropore formation in silicon at the stationary illumination and the constant current density during electrochemical process on the dependence of the initial bias on silicon anode U_0 . Stable macropore formation is beginning at bias U_c corresponding to the critical hole concentration p_c at boundary "silicon-electrolyte". Process of the macropore formation is unstable at $U_0 > U_c$.