

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ, ЩО УТВОРЮЄТЬСЯ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ РОЗЧИНЕННІ МОНОКРИСТАЛА

Т.І. Горбанюк, В.С. Солнцев*

*Інститут фізики напівпровідників Національної академії наук України
Просп. Науки 45, 03028 Київ-28*

**Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, радіофізичний факультет
Просп. акад. Глушкова 2, корпус 5, 03127 Київ-127; e-mail: Solarstar@rambler.ru*

Досліджено структуру поруватого кремнію методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та атомної силової мікроскопії (АСМ) в залежності від режимів електрохімічного процесу розчинення монокристалічного кремнію р-типу. Встановлено, що при анодному розчиненні можливе утворення двошарової нанопоруватої полімерної плівки кремнію, мікропоруватого шару з включеннями аморфного кремнію або полірованої поверхні кремнію.

The structure of porous Si has been studied by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) as dependent on the conditions of electrochemical dissolution of single-crystal p-type silicon. The formation has been found of two-layer nanoporous silicon polymer film, of microporous layer with incorporated amorphous silicon particles, or of polished silicon surface.

Вступ

Розвинена поверхня і висока хімічна активність робить поруватий кремній перспективним матеріалом для створення на його основі високочутливих та селективних сенсорів [1, 2]. В цій роботі викладено результати досліджень процесів формування поруватого шару на поверхні монокристалічного кремнію в залежності від режимів травлення і перебігу адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні.

Експериментальна частина

Поруватий кремній одержували методом анодного розчинення кремнієвої підкладки р-типу з питомим опором 10 Ом·см та орієнтацією (100) в розчині плавикової кислоти та етилового спирту з концентрацією HF 20-80% при густині струму $j=10-50$ мА/см² протягом 5-30 хв. Структура пористого кремнію досліджувалася методами скануючої електронної та атомної силової мікроскопії.

Для дослідження адсорбційних властивостей були сформовані структури метал-поруватий кремній-кремній. В деяких структурах як каталітично активний електрод використовувалися біметалічні плівки мідь-паладій завтовшки ~100-200 та ~400-500 Å відповідно. Для цього на поверхню плівки поруватого кремнію методом магнетронного розпилення через металеву маску було нанесено шари паладію та міді. Швидкість розпилення дорівнювала ~1 Å/с. При нанесенні плівок металу підкладка спеціально не підігрівалась, але її температура становила 50-60°C внаслідок дії аргонної плазми при

розпиленні металевих мішеней. Виміри температури підкладки проводились з хромель-алюмельовою термопарою.

Результати та їхнє обговорення

Режими одержання поруватого кремнію

При одержанні шарів поруватого кремнію застосовано концентровані (80% HF) і розведені розчини (20% HF) електролітів. При застосуванні електроліту з певним значенням концентрації HF, було встановлено, що існують різні режими формування поруватого кремнію в залежності від густини струму, яким відповідає критична густина струму j_1 та j_2 .

Якщо густина струму при встановленій концентрації нижча за j_1 , на поверхні кремнієвої підкладки утворюється двохшарова система з нанопоруватої полімерної плівки. В роботі [3] методом ІЧ-спектроскопії показано, що при анодному розчиненні кремнію на поверхні виникає полімеризована плівка з гідридів, оксидів та фторидів.

При $j_1 < j < j_2$ відбувається формування мікропоруватого шару з включеннями аморфного кремнію. При $j > j_2$ починається електрополіровка та вирівнювання поверхні кремнію.

Дослідження структури методами СЕМ і АСМ

На рис. 1 наведено мікрофотографії поверхні полімерної плівки за даними СЕМ при різному збільшенні. Плівка має добре розвинену рельєфну структуру.

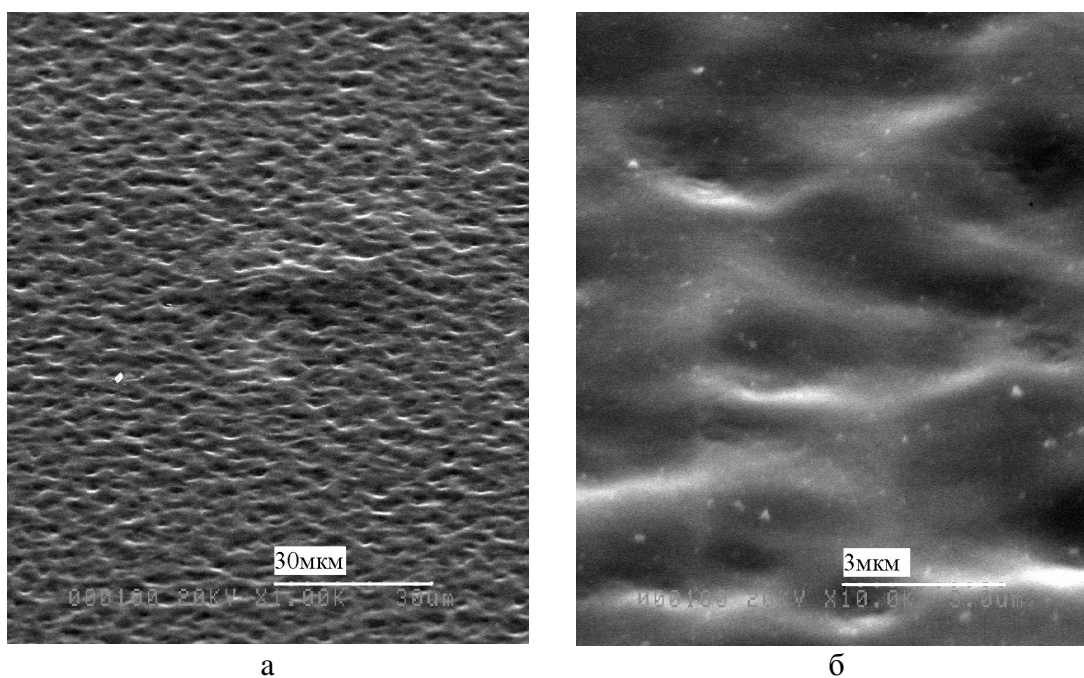


Рис. 1. Структура поверхні полімерної плівки за даними СЕМ (поверхня під кутом 60°): збільшено у 1000 (*а*) та 10000 (*б*) разів.

Вивчення відколу таких структур (рис. 2, *а*) на скануючому електронному мікроскопі показало, що нанопорувата полімерна плівка складається з двох шарів: верхнього пухкого та нижнього більш щільного та однорідного. Дослідження поверхні кремнію на атомному силовому мікроскопі після витравлювання полімерної плівки виявило присутність шару мікропоруватого кремнію (рис. 2, *б*).

В діапазоні густини струму $j_1 < j < j_2$ на поверхні виникає шар мікропоруватого аморфного кремнію. На рис. 3 показано СЕМ зображення морфології поверхні такої

структури. Плівки мікропоруватого аморфного кремнію, одержані в аналогічних умовах, були досліджені раніше в роботі [4].

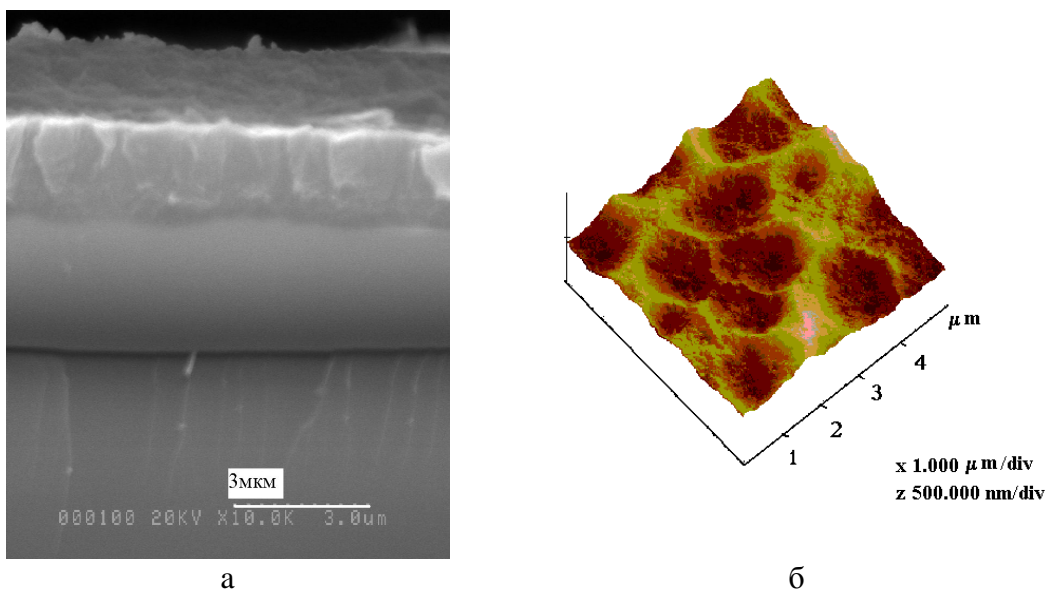


Рис. 2. Відкол за даними СЕМ (а) та поверхня (б) поруватого кремнію за даними АСМ.

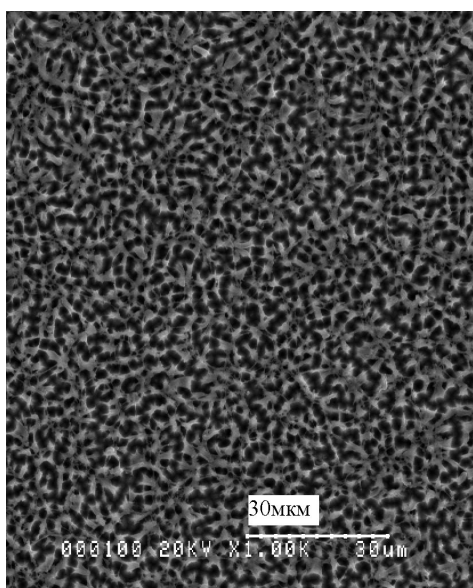


Рис. 4. Структура мікропоруватого шару з включеннями аморфного кремнію за даними СЕМ.

Адсорбційна чутливість

Для дослідження адсорбційної чутливості були сформовані два типи структур Cu/Pd-поруватий Si-Si: (а) з нанопоруватою полімерною плівкою та (б) з мікропоруватим кремнієм. Газова чутливість до дії водню та кисню перевірялась за зміною вольтамперних характеристик при концентрації газів 1:2000. На рис. 4 показана зміна вольтамперної характеристики під дією газів. Вихідна крива 1 виміряна в азоті. Крива 2 демонструє зміну вольтамперної характеристики під дією водню, крива 3 - під дією кисню. Вихідні характеристики були типовими для структур з бар'єром Шотки.

Встановлено, що структури, сформовані на нанопоруватому кремнії, мають коефіцієнт випрямлення ($I_{пр}/I_{звор}$) $\sim 10^2$. Газочутливим виявився прямий струм, який або зростав (при адсорбції кисню), або зменшувався (при адсорбції водню) в декілька разів (рис. 4, а). Для

структур, сформованих на мікропоруватому кремнії, коефіцієнт випрямлення складав 3-5, чутливим до адсорбції водню та кисню був зворотний струм (рис. 4, б).

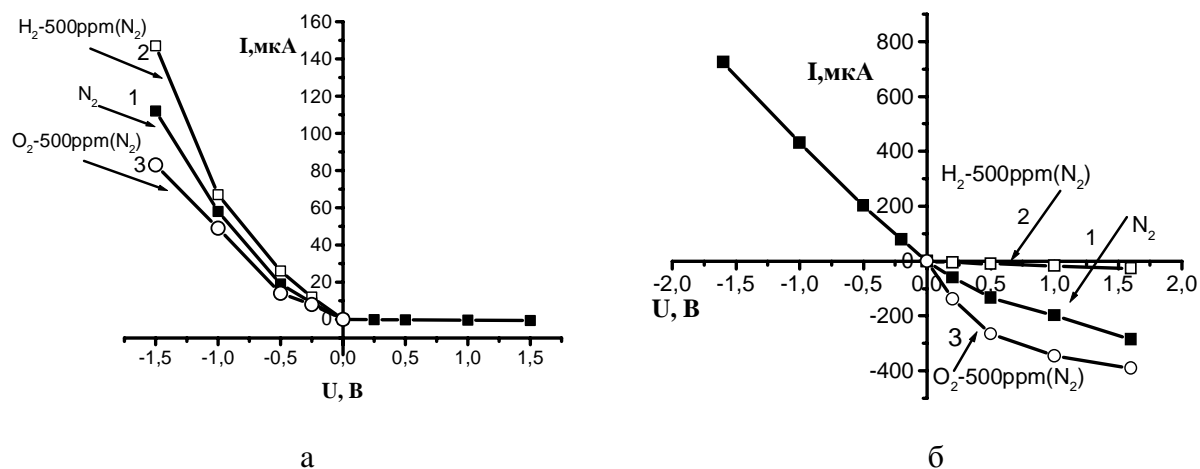


Рис. 4. Вольтамперні характеристики структур типу *а* (зміна прямої гілки під дією H_2 та O_2) та *б* (зміна зворотної гілки під дією H_2 та O_2).

Чутливість до адсорбції газових молекул даних структур пояснюється таким чином. При адсорбції водню або кисню відбувається дисоціація молекул з подальшою дифузією на межу поділу метал–поруватий кремній, де відбувається поляризація атомів газу під дією контактної різниці потенціалів метал-напівпровідник. Додаткове електричне поле поляризованих атомів змінює висоту бар'єра Шотки і, відповідно, величину струму, що реєструється.

Висновки

Досліджено особливості формування пористого Si з різною структурою поверхні. Вивчено різні режими одержання поруватого кремнію. Методами СЕМ та АСМ встановлено, що при густині струму $j < j_1$ утворюється двохшарова система нанопоруватої полімерної плівки. В діапазоні $j_1 < j < j_2$ утворюється мікропоруватий шар з включеннями аморфного кремнію.

Роботу виконано при частковій підтримці Державного Фонду фундаментальних досліджень (проект Ф7/274-2001).

Література

1. Свечников С.В., Саченко А.В., Сукач Г.А., Евстигнеев А.М., Каганович Э.Б. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства и применение // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. - 1994. - Вып. 27. - С.3-29.
2. Polishuk V., Souteyrand E., Martin J.R., Stricha V.I., Skyshevsky V.A. A study of hydrogen detection with palladium modified porous silicon // Anal. Chim. Acta. – 1998. –V. 375. – P.205-210.
3. Beckmann K.N. Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy // Surface Sci. - 1965. – N 3. - P.314-332.
4. Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. О механизме образования пористого кремния // Физ. и техн. полупроводников. – 2000. – Т. 34. – С.1130–1134.