

УДК 621.315

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ *p*-ТИПА

Г.А. МЕЛИКДЖАНЫН, Х.С. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 23 декабря 2011 г.)

Методом электрохимического анодирования на кремниевых подложках *p*-типа получены пленки пористого кремния и проанализированы зависимости пористости и толщины пленки от содержания в растворе HF, плотности протекающего тока и времени анодирования. Полученные экспериментальные данные аппроксимированы аналитическими выражениями для выявления режимов, при которых получают пленки пористого кремния с требуемыми параметрами.

1. Введение

Пористый кремний (ПК) продолжает привлекать пристальное внимание исследователей до сих пор. После открытия Кенхемом эффективной фотолюминесценции в видимой области спектра оптического излучения [1] интерес к структуре ПК резко возрос. Наноразмерность ПК открывает широкие возможности для применения его в качестве нового материала для оптоэлектроники, наноэлектроники и других отраслей науки и техники [2-5].

Поверхность слоев ПК текстурирована – она имеет различные морфологические особенности – от кораллообразной структуры до четко определенной колоннообразной структуры [6], что приводит к увеличению эффективной поверхности до $1000 \text{ см}^2/\text{см}^3$ [7]. Это, в частности, открывает широкие возможности для их применения в качестве чувствительных слоев в газовых и биосенсорах, а также в кремниевых солнечных элементах (в качестве текстурированных антиотражающих покрытий) [8-12].

Пористый кремний в основном получается электрохимическим анодированием [7]. На процесс его получения влияют такие факторы, как pH электролита, потенциал, приложенный в процессе анодирования, конструкция электрохимической ячейки и т.д. Такие основные свойства пористого кремния, как пористость, толщина, диаметр пор и микроструктура зависят от режима анодирования, раствора, протекающего тока, а также от удельного сопротивления исходных кремниевых пластин. При изменении этих факторов, влияющих на основные свойства получаемых слоев ПК, микроструктура и пористость получаются разными.

Целью данной работы была разработка технологии получения слоев пористого кремния с требуемыми параметрами для дальнейшего использования этих пленок в качестве чувствительных слоев в биосенсоре глюкозы.

2. Методика эксперимента

Образцы пористого кремния были получены на подложках из монокристаллического кремния *p*-типа ($\rho = 46.8$ Ом/см) путем их электрохимического травления в растворе HF(50%):EtOH(96%). Морфология пленок ПК исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega Tescan.

До начала процесса анодирования для очищения от поверхностных загрязнений кремниевые подложки кипятились в изопропиловом спирте в течение 5 мин, после чего для окончательной очистки поверхность подложек очищалась этиловым спиртом. Процесс получения слоев ПК проводился в фторопластовой электрохимической ячейке, в которой кремниевая подложка ставится на металлический диск и уплотняется при помощи кольца таким образом, что только передняя часть кремниевой подложки находится в контакте с электролитом. Протравленная поверхность подложки представляет собой окружность с радиусом 0.5 см. В качестве катода была использована платиновая пластина. Электрохимическое анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при следующих параметрах процесса: соотношение компонентов раствора HF(50%): EtOH(96%) 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 по объему, плотность тока анодирования варьировалась в пределах 40–80 мА/см², а время травления – от 4 до 8 минут. Для определения пористости и толщины слоев ПК образцы были протравлены в 3% КОН при комнатной температуре. Травление проводилось до полного удаления слоев ПК.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлено СЭМ-изображение пленки ПК, полученной при следующем режиме анодирования: плотность протекающего тока 45 мА/см², время анодирования 4 мин, а раствор анодирования HF:EtOH 1:1. Из рисунка видно, что размеры кристаллитов кремния изменяются в пределах 65–85 нм.

После получения слоев ПК были оценены его пористость и толщина слоев. Пористость определяется как доля пустот в слое пористого кремния и может быть легко вычислена гравиметрическим методом (методом взвешивания) [7]. Для этого образцы взвешиваются до анодирования (m_1), после анодирования (m_2) и после снятия слоя пористого кремния в 3% КОН (m_3). Пористость определялась по следующей формуле:

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100\%. \quad (1)$$

Используя значения плотности кремния, можно найти толщину пленок пористого кремния:

$$d = (m_1 - m_3) / \rho S. \quad (2)$$

где S – площадь протравленной поверхности, ρ – плотность кремния.

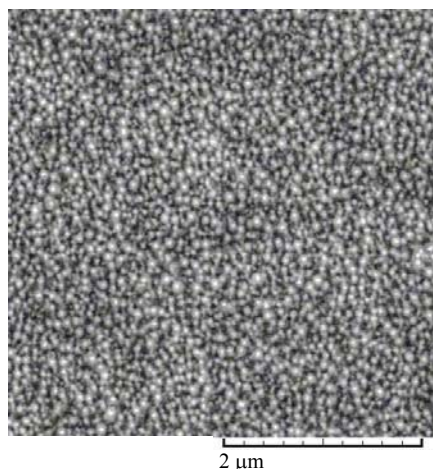


Рис.1. СЭМ-изображение пленки пористого кремния.

Результаты измерений показали, что пористость образцов варьируется в пределах 37–55%, а толщина пленок изменяется от 20 до 45 мкм (рис.2 и 3).

На основе этих данных с помощью программы Mathematica 7 были построены аппроксимирующие кривые, которые дают возможность оценить, какие параметры будут получены при выборе определенных параметров электрохимической анодизации. Полученные результаты показаны на рис.2 и 3 (сплошные кривые).

Из рис.2 видно, что пористость растет с ростом, соответственно, времени анодизации (сравнительно слабо) и плотности тока (сильнее). Из рис.2в следует, что пористость резко уменьшается с возрастанием концентрации HF в растворе. Функции аппроксимирующих кривых зависимости пористости от времени анодирования, плотности тока и концентрации HF в растворе имеют, соответственно, следующий вид: а) $P(\%) = 34.9 + 0.528t + 0.00036t^5$, б) $P(\%) = 4.72 + 4.84J_s - 2.75J_s^{1.1}$, в) $P(\%) = 59.4 - 0.073n^{1.9}$, где t – длительность процесса анодирования (в минутах), J_s – плотность протекающего тока во время процесса анодирования (в мА/см²), а n – концентрация HF в растворе для анодирования (в %).

Толщина пленки (рис.3) растет с ростом времени анодирования и плотности тока, причем, если наблюдается примерно линейный рост толщины пленки со временем, то начиная с некоторой критической плотности тока, толщина пленки резко растет. Функции аппроксимирующих кривых зависимости толщины пленки от, соответственно, времени анодирования и плотности тока имеют следующий вид: а) $d = 12.6 + 1.22t + 0.19t^2$, б) $d = 25.3 + 0.03J_s + 5 \times 10^{-17} J_s^9$.

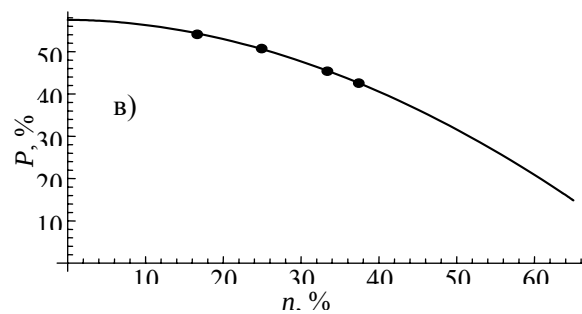
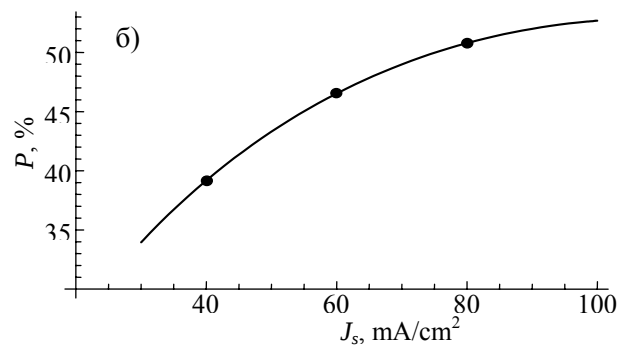
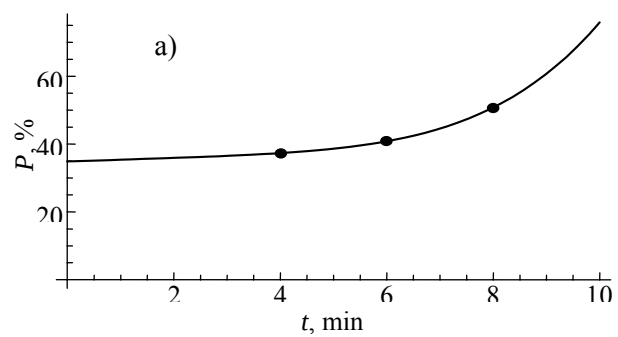


Рис.2. Зависимость пористости образцов от а) времени анодирования, б) плотности тока, в) концентрации HF в растворе. Точки соответствуют экспериментальным данным, а кривые получены аппроксимацией при помощи программы Mathematica 7.

Закономерность зависимости толщины пленки от концентрации HF в растворе не выявлена. Можно только предположить, что толщина пленки от данного параметра почти не зависит.

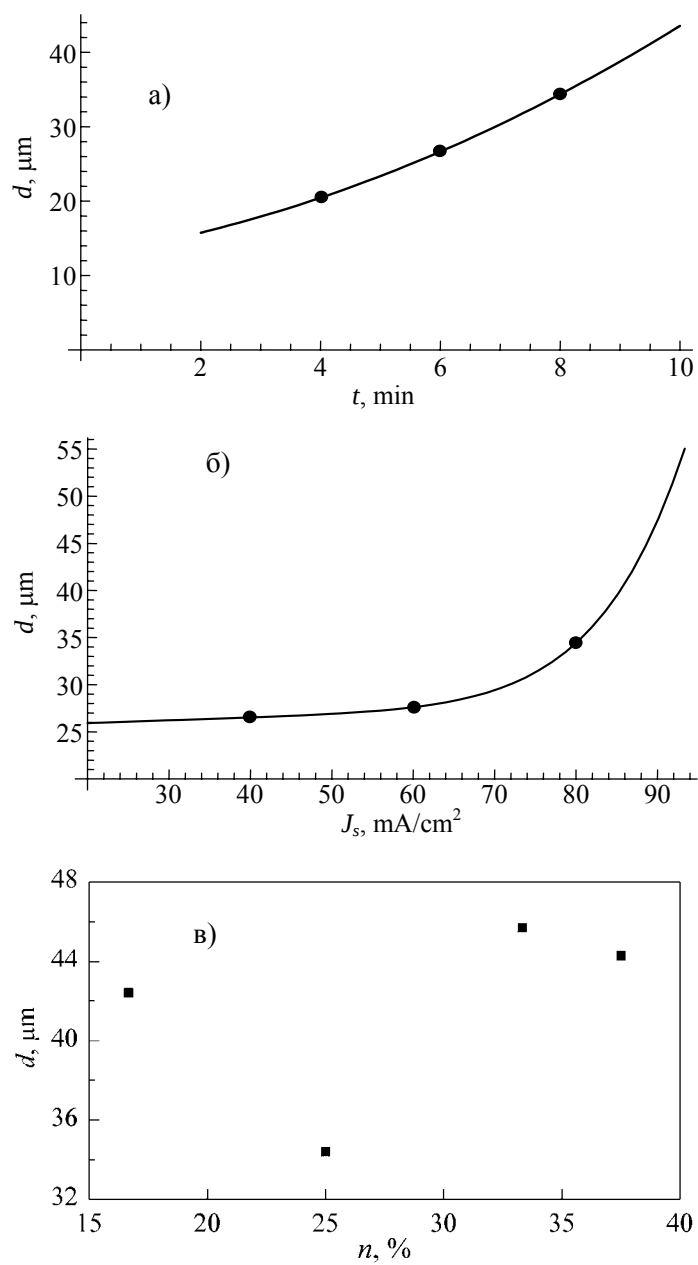


Рис.3. Зависимость толщины пленки пористого кремния от а) времени анодирования, б) плотности тока, в) концентрации HF в растворе. Точки соответствуют экспериментальным данным, а кривые получены аппроксимированием при помощи программы Mathematica 7.

4. Заключение

Методом электрохимического анодирования получены пленки пористого кремния и исследованы зависимости параметров этих слоев от содержания в растворе HF, плотности протекающего тока и времени анодирования. Для обра-

ботки полученных экспериментальных кривых и их аппроксимации соответствующими аналитическими выражениями использована программа Mathematica 7. Эти результаты могут быть использованы при поиске структур пористого кремния для создания высокочувствительных и селективных био- и газовых сенсоров.

Авторы выражают благодарность академику В.М. Арутюняну за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **L.T.Canham.** Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
2. **A.Rosi, G.Amato, V.Camarchia, et al.** Appl. Phys. Lett., **78**, 3003 (2001).
3. **R.Hérino.** Mater. Sci. Eng. B, **69-70**, 70 (2000).
4. **J.Diener, N.Kunzner, D.Kovalev, E.Gross, et al.** Appl. Phys. Lett., **78**, 3887 (2001).
5. **G.Amato, L.Boarino, A.M.Rossi, et al.** Mater. Sci. Eng. B, **69-70**, 48 (2000).
6. **С.П.Зимин.** ФТП, **34**, 359 (2000).
7. **O.Bisi. S.Ossicini, L.Pavesi.** Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
8. **V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, P.Soukiassian.** J. Phys. D: Appl. Phys., **37**, L25 (2004).
9. **V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, A.S.Hovhannisyan.** SPIE, Optics and Photonics, **6327**, 6327OT1 (2006).
10. **V.E.Galstyan, Kh.S.Martirosyan, V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, A.H.Arakelyan, P.G.Soukiassian.** Thin Solid Films, **517**, 239 (2008).
11. **V.Aroutiounian, V.Arakelyan, V.Galstyan, K.Martirosyan, P.Soukiassian.** IEEE Sens. J., **9**, 9 (2009).
12. **A.S.Hovhannisyan, V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosyan, V.E.Galstyan.** Armenian J. Phys., **1**, 38 (2008).

ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳԵՂԱՅԻՆ *p*-ՏԻՊԻ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՎՐԱ ՍՏԱՅՎԱԾ ԾԱԿՈՏԿԵՆ
ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ

Գ.Ա. ՄԵԼԻԿՋԱՆՅԱՆ, Խ.Ս. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական անոդավորման մեթոդով *p*-տիպի սիլիցիումային տակդիրի վրա ստացված են ծակոտկեն սիլիցիումի թաղանթներ և ուսումնասիրված են ծակոտկենության և թաղանթի հաստության կախվածությունը լուծույթում HF-ի պարունակությունից, անոդավորման հոսանքի խտությունից և անոդավորման ժամանակից: Ստացված փորձնական տրվյալները մոտարկված են անալիտիկ արտահայտություններով նախընտրելի պարամետրերով ծակոտկեն սիլիցիումի թաղանթների ստացման համար:

ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF POROUS SILICON FILMS OBTAINED ON THE *p*-TYPE SINGLE-CRYSTAL SILICON

G.A. MELIKJANYAN, Kh.S. MARTIROSYAN

Porous silicon films on *p*-type silicon substrate with different porosity and thickness have been obtained by electrochemical anodization method. Dependences of porosity and thickness of the films on the content of HF in solution, anodization current density and anodization time were analyzed. The obtained experimental results are approximated by analytical expressions for revealing the regimes at which porous silicon films with desired parameters can be produced.