

5. Pashaev, I. G. ElektronysikalL properties of schottky diodes made on the basis of silikon wth amorphous and polycrystalline metal alloy at low direct voltage / I. G. Pashaev // Internat. J. Technical and Physical Problems of Engineering. – 2012. – Iss. 10. – V. 4, N 1. – P. 41—44.

6. Валиев, К. А. Применение контакта металл—полупроводник в электронике / К. А. Валиев, Ю. И. Пашинцев, Г. В. Петров – М. : Советское радио, 1981. – 364 с.

7. Критская, Т. В. Влияние различных обработок на свойства контакта кремний – аморфный металлический сплав / Т. В. Критская, И. Г. Пашаев, И. А. Абузеров // VI Междунар. научн.–практ. конф. «Современные проблемы и достижения в области радиотехники, телекоммуникаций и информационных технологий». – Запорожье, 2012. – С. 332—333.

8. Аскеров, Ш. Г. Влияние толщины металлических пленок на свойства диодов Шотки / Ш. Г. Аскеров, И. Г. Пашаев, Ш. С. Асланов, Э. Г. Шаулова // Электронная техника. Сер.10. Микроэлектронные устройства. – 1986. – Вып. 1. – С. 74—76.

9. Бандеренко, В. Б. Естественные неоднородности высоты барьера Шотки / В. Б. Бандеренко, Ю. А. Кудинов, С. Г. Ершов, В. В. Кораблев // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 5. – С. 554—556.

10. Тез. докл. 1-й и 2-й Всесоюз. конф. «Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов». – Кичинев, 1982. – Ч. 1 и 2. : 1986. – С. 141—165.

11. Аскеров, Ш. Г. Влияние микроструктуры поверхности металла на омические свойства контакта металл—полупроводник / Ш. Г. Аскеров // ПЖТФ. – 1977. – Т. 3, № 18. – С. 968—970.

12. Торхов, Н. А. Природа прямых и обратных токов насыщения в контактах металл—полупроводник с барьером Шотки / Н. А. Торхов // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 6. – С. 767—774.

13. Абдулаев, Г. Б. Некоторые вопросы физики электронно-дырочных переходов / Г. Б. Абдулаев, З. А. Искендерзаде – Баку: ЭЛМ, 1971. – С. 114.

14. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзумори, К. Хасимов – М. : Металлургия, 1987. – С. 328.

15. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье – М., 1963. – С. 600.

УДК 621.315.592

## ВОДОРОДНО–ИНДУЦИРОВАННОЕ СКАЛЫВАНИЕ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2012 г. К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахметов, Т. Айтмуқан  
Физико–технический институт МОН РК, Казахстан

Представлены метод получения скрытых дефектных слоев кремния с помощью электрохимического анодного травления и результаты исследования их структуры в зависимости от условий травления и параметров образцов. Показано, что создание скрытых дефектных слоев возможно в результате установления режима лавинного пробоя в локальной области прижимного контакта, когда при лавинной ионизации основных носителей заряда происходит травление по периметру образца. При этом верхний отделяющийся слой остается ненарушенным, сохраняя исходную кристаллическую структуру. Решающую роль в механизме формирования скрытых дефектных слоев кремния играют образующиеся при травлении точечные дефекты и электролитический водород.

**Ключевые слова:** пористый кремний, скрытые слои, упругие напряжения, точечные дефекты, водород.

### Введение

Известны методы отделения слоя пористого кремния (ПК) от подложки путем увеличения плотности тока электрохимического травления [1—3]. Во всех этих случаях идет отделение пористого слоя в результате изменения режима травления с участием газообразного водорода, образующегося при травлении. Авторами данной работы обнаружен режим травления кремния, при котором происходит отделение тонких слоев (пластин) монокристаллического кремния без образования пористого слоя на лицевой поверхности пластин. Представлены результаты исследования скрытых дефектных слоев пористого и непористого кремния, структура которых зависит от условий электрохимического анодного травления и параметров образцов.

### Образцы и методы исследования

В качестве исходного материала для получения слоев ПК использовали монокристаллический крем-

ний  $p$ -типа проводимости  $p$ -Si(100), легированный бором, марки КДБ с удельным сопротивлением 0,01, 1,0 и 10 Ом · см. Электрический контакт к тыльной стороне кремниевых пластин обеспечивали нанесением индия с последующим отжигом на воздухе при температуре  $T_{отж} = 300$  °С в течение 30 мин. Электрохимическое травление выполняли в гальваностатическом режиме. Пластины кремния подвергали анодному травлению в спиртовом растворе плавиковой кислоты (49 %) при соотношении  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$  во фторопластовой ячейке при комнатной температуре. Катодом служила никелевая пластина. Травление образцов кремния проводили при различных значениях тока и времени травления. Ток травления составлял 10 мА при диаметре поверхности травления 2 см. Травление проводили только с одной стороны образца.

Морфологию поверхности отделенного слоя изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6490 LA и атомно-силовом микроскопе (АСМ) JSPM-5200, а

структуру его исследовали с помощью дифрактометра РЭС 6–04–09. Также снимали спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемых образцов с помощью монохроматора МДР–23 при возбуждении светом He–Cd–лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ нм}$ ) и спектры электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) с помощью модернизированного ЭПР–спектрометра ИРЭС–1001М.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимость напряжения на электролизере от времени травления  $p\text{-Si}(100)$  в электролите  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при анодном токе  $I_a = 10 \text{ мА}$  была типичной для процесса получения ПК [4]. По истечении заданного времени травления (4–10 ч) с целью отделения протравленного слоя от подложки значение тока повышали до  $30 \text{ мА/см}^2$  и осуществляли травление в течение 2 ч. После прекращения процедуры травления и промывки водой и спиртом и выдержки на воздухе в течение нескольких часов происходит отделение (скалывание) тонкой пластины кремния от матрицы по периметру границы травления (рис. 1). Отделяемые скрытые дефектные слои кремния с ненарушенной фронтальной поверхностью наблюдали у низкоомного материала КДБ–0,01 (серия 1), у которого процесс скалывания носит резкий характер, отделение пластины происходит с щелчком (отстреливание). У образцов кремния марки КДБ–1 создается скрытый дефектный слой пористого кремния (серия 2), а на кремнии КДБ–10 — однородный по всей поверхности протравленного образца пористый слой (серия 3), которые в обоих случаях отделяются целиком от матрицы.

Изучение спектров ФЛ образцов серии 1 в интервале длин волн 340–800 нм показало, что наружная поверхность отделенного слоя не проявляет каких-либо излучательных свойств, в то время как внутренняя поверхность излучает характерный для ПК спектр ФЛ с максимумом интенсивности на длине волны 640 нм, что обычно свидетельствует о преимущественном преобладании наноразмерных кристаллитов кремния. В то же время интенсивность ФЛ оставшегося матричного пористого слоя выше, чем у отделенного тыльного слоя (рис. 2), что свидетельствует о большем количестве излучающих центров на поверхности пористого слоя матрицы, чем на тыльной стороне отделенного слоя. Более высокие интенсивности длинноволнового крыла спектра ФЛ на матрице и коротковолнового на тыльной стороне отделенного слоя свидетельствуют о большем количестве крупных кристаллитов на матрице и мелких нанокристаллитов на тыльной стороне отделенного слоя.

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) этих же образцов (серия 1) также подтверждают результаты ФЛ об отсутствии пористости на фронтальной поверхности отделенного слоя. Они четко показывают сохранение монокристалличности

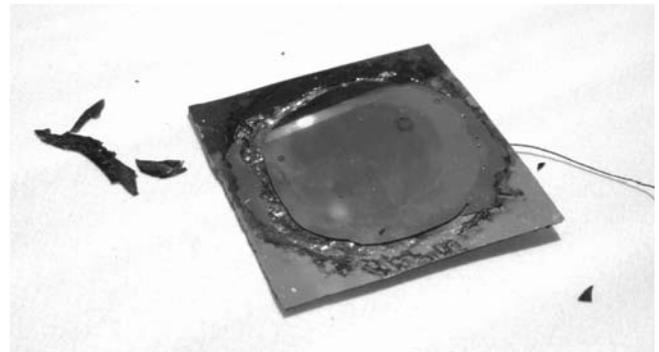


Рис. 1. Фото образца кремния марки КДБ–0,01 (100), протравленного в течение 600 мин в  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

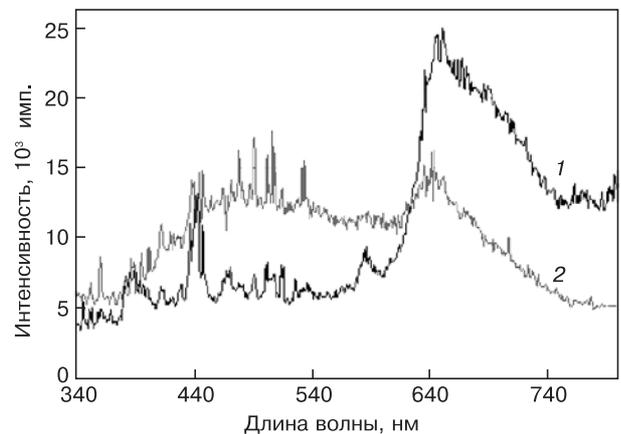


Рис. 2. Спектры ФЛ ПК на КДБ–0,01: 1 — тыльная сторона отделенного слоя; 2 — пористая поверхность матрицы

его структуры. Рентгеновские дифрактограммы двух сторон образца (рис. 3) представлены линиями монокристалла кремния, ориентированного в плоскости (400) (см. рис. 3, а). На внутренней, тыльной стороне (см. рис. 3, б) линия (400) является наложением двух отражений от плоскости (400), которая в зависимости от удаления от поверхности в глубину образца имеет различную степень неоднородности, связанную с уменьшением размеров кристаллитов и дефектностью структуры, что обусловлено ее пористостью.

Электронно–микроскопические исследования морфологии фронтальной поверхности отделенного слоя поверхности образца серии 1 с помощью АСМ и РЭМ также не показали наличие нанопор.

Образование пор на отделенном слое образца серии 1 также подтверждается спектрами ЭПР, обусловленными дефектными центрами  $P_b$ , формирующимися на границе раздела  $\text{s-Si/SiO}_2$ .

Таким образом, результаты изучения фронтальной поверхности отделенного слоя образцов серии 1 методами ФЛ, РСА, АСМ и РЭМ показали ненарушенность монокристаллической ее структуры и отсутствие на ней пор (см. рис. 1).

Образцы серий 2 и 3 также отделяются по периметру границы травления, но уже проявляют ФЛ–свойства, типичные для ПК. Поверхность образцов серии 2 имела характерный металлический блеск полировки. Поверхность образцов серии 3 имела на

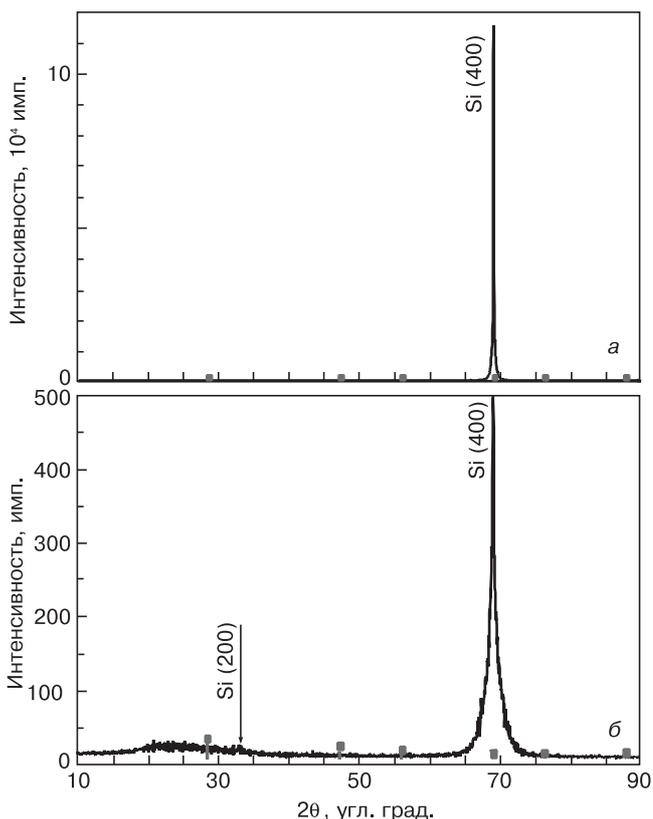


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы отделенной пластины образца кремния КДБ-0,01: а — наружная верхняя сторона; б — внутренняя тыльная сторона

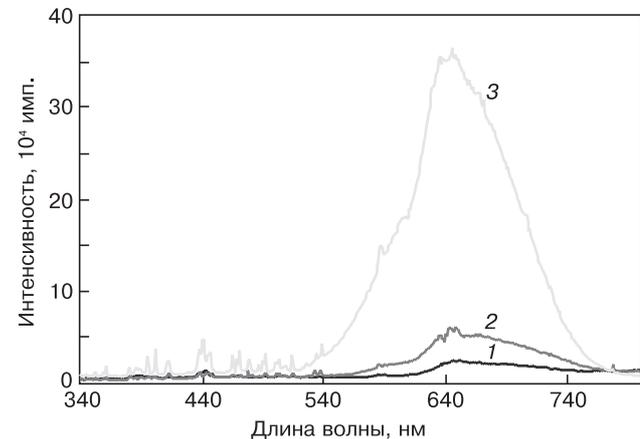


Рис. 4. Спектры ФЛ ПК в зависимости от марки материала кремниевой подложки: 1 — КДБ-0,01; 2 — КДБ-1; 3 — КДБ-10

протравленной поверхности типичный «бархатистый» пористый слой с характерным коричнево-желтоватым цветом. Спектры ФЛ поверхности образцов серий 2 и 3, а также спектр ФЛ поверхности матрицы образца серии 1 после отделения верхнего слоя показаны на рис. 4. Из рис. 4 видны типичные для ПК спектры ФЛ с характерным подъемом длинноволновой части спектра. Наиболее сильная интенсивность ФЛ наблюдается у образца серии 3, а наиболее слабая — у образца серии 1.

Наличие пор на фронтальной поверхности образцов серии 2 с помощью использованных для

исследования АСМ и РЭМ не обнаружено, а на поверхности образцов серии 3 присутствуют нанопоры размером до 10 нм.

Отделенные слои образцов серии 2 были механически раздроблены на отдельные части размером до 100 мкм (рис. 5) и исследованы с помощью РЭМ. На рис. 6 показано электронно-микроскопическое изображение одной такой частицы раздробленного слоя. Нижняя часть частицы представляет собой сплошной слой монокристалла исходного кремния, а верхняя часть имеет вид нитевидной щетки, поры которой образуют подобие «пчелиных сот» (см. рис. 5, вставка).

Отделение скрытого пористого слоя идет по границе травления кремния (см. рис. 1), равной окружности диаметра окна электрохимической ячейки и соответственно диаметру резьбового прижима, с помощью которого осуществляли механическое крепление образца через резиновые и тефлоновые прокладки. Такое отделение по границе протрав-

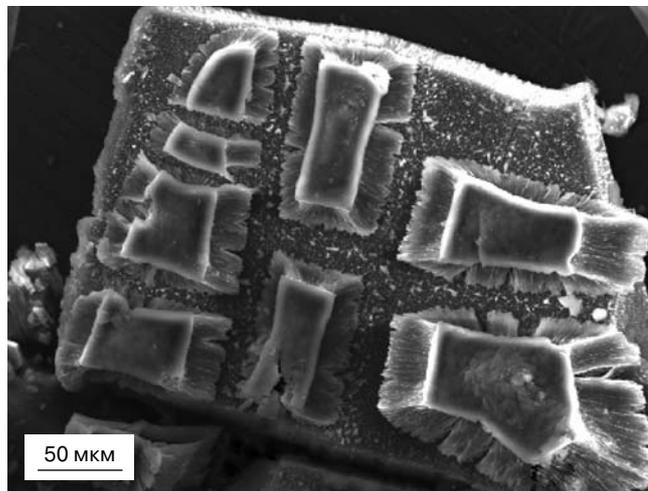


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение скрытых дефектных слоев, сформированных на тыльной стороне отделенного слоя раздробленной пластины пористого кремния. Материал подложки образца КДБ-1.

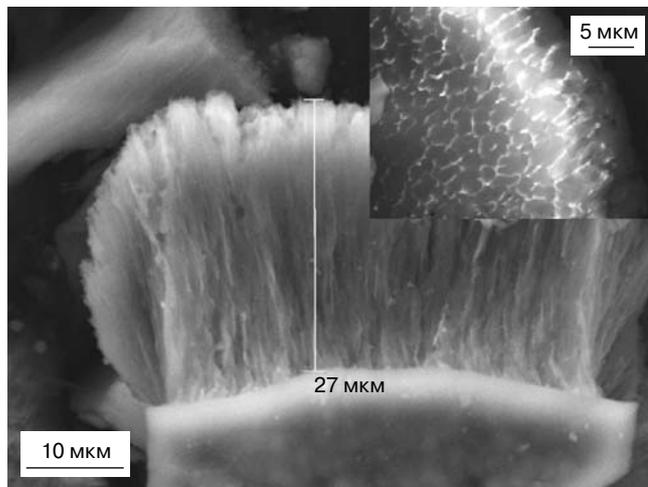


Рис. 6. Поперечный скол протравленного образца с  $n-p$ -переходом (КДБ-10, диффузия фосфора). Вставка — участки пробоя на верхнем фронтальном слое  $n-Si$

ленного образца обусловлено влиянием локальных механических напряжений на процесс травления по периметру зажима образца. Известно влияние механических напряжений на скорость травления кремния, когда направленные упругие напряжения вызывают анизотропию травления [5—10]. Это может происходить из-за изменения энергии ионизации примесей и дефектов, участвующих в процессах травления [5], из-за различия коэффициентов термического расширения Si и SiO<sub>2</sub> [6], которые достигают особо больших значений при окислении рельефных поверхностей [7]. Также известно [5, 8], что внешние сжимающие напряжения уменьшают энергию формирования пар Френкеля и энергию их диффузии в кристаллах кремния. Это, в частности, приводит к уменьшению энергии образования вакансий, которые являются центрами нуклеации при травлении и росте пор [9].

Таким образом, наличие механических упругих напряжений в области прижимного контакта обуславливает преимущественное травление по периметру зажима образца, что ведет к образованию магистральных каналов пор, перпендикулярных к плоскости травления, но при сохранении высокой степени монокристалличности фронтальной поверхности образца, соприкасающейся с электролитом.

Латеральное плоскостное вытравливание пор в плоскости, параллельной поверхности образца, по-видимому, происходит за счет образования при травлении точечных дефектов (ТД) в приповерхностной области кремния и быстродиффундирующего в приповерхностную область электролитического водорода. Известно, что при жидкостном химическом травлении кремния в его приповерхностной области образуются ТД и водород [11], которые, взаимодействуя между собой, формируют дефектные комплексы, лежащие на глубине до несколько десятков микрометров [12]. При этом возможен один из двух механизмов:

– образование и накопление газообразного водорода в виде газовых пузырьков, так называемый блистеринг-эффект, наблюдаемый при внедрении атомов водорода в кремний в местах образования ТД [11, 13];

– атомы водорода могут взаимодействовать с легирующими примесями (например, как в рассматриваемом случае, с бором) и образовывать с ними дефектные соединения [14, 15].

Кроме того, известно, что накопление газообразного водорода [10] и кислорода [3] приводит к возникновению в порах механических напряжений, что может привести к разрушению границы раздела «пористый слой — монокристалл кремния» и отслаиванию пористого слоя.

Увеличение интенсивности ФЛ с повышением электрического сопротивления кремния наблюдали и ранее (см., например, работу [3]). Возможной причиной высокой интенсивности ФЛ на высокоомном

кремнии является то, что вследствие флуктуации электрического поля границы раздела электролит/кремний при травлении и локализации электрического поля в местах нуклеации (зарождения) пор [16, 17] у материала с повышенным удельным сопротивлением подложки происходит повышенная локализация электрического поля в них по сравнению с низкоомными образцами. В результате этого в высокоомных образцах образуются поры и, следовательно, НК ПК меньшего размера, что ведет к образованию повышенной плотности пор и проявлению более высокой излучающей способности такого пористого слоя.

Использование режима травления *p*-Si позволило разработать методику отделения тонких пластин *p*-Si, которая положена в основу способов создания скрытых слоев пористого кремния [18] и получения тонких пластин кремния [19].

Данный способ создания скрытого слоя пористого или непористого кремния аналогичен способу создания скрытых водородсодержащих дефектных слоев, которые были получены с помощью протонного облучения кремния [20]. При больших дозах внедрения водорода это приводит к скалыванию пластин [21], что позднее получило название водородно-индуцированного скалывания кремния [15]. Основными водородсодержащими дефектными комплексами являются электрически активные мелкие донорные центры, образующиеся при внедрении атомов водорода в кремний [22, 23]. Внедрение больших доз атомов водорода приводит к образованию не только водородсодержащих дефектных комплексов, но и водородных пор в кремнии (блистеринг-эффект) [24]. Все это обуславливает скалывание верхней части пластин [21].

## Заключение

Показана роль дефектов при создании скрытых дефектных слоев при травлении *p*-Si.

Решающую роль в механизме формирования скрытых дефектных слоев играют механические упругие напряжения в области прижимного контакта, которые обуславливают анизотропное травление и ведут к образованию магистральных каналов пор, перпендикулярных к плоскости травления.

Образующиеся при травлении в приповерхностной области ТД и быстродиффундирующий электролитический водород способствуют интенсивному латеральному травлению, образуя скрытые дефектные слои в зависимости от режима травления.

## Библиографический список

1. Turner, D. R. The Electrochemistry of Semiconductors. / D.R. Turner. – London : Academic Press, 1962. – P. 179.
2. Solanki, C. S. New approach for the formation and separation of a thin porous silicon layer / C. S. Solanki, R. R. Bilyalov, H. Bender, J. Poortmans / Phys. status solidi (a). – 2000. – V. 182, N 1. – P. 97—101.

3. **Горячев, Д. Н.** Свободные люминесцирующие слои пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1636–1639.

4. **Горячев, Д. Н.** Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Там же. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 739–744.

5. **Емельянов, В. И.** Квазиодномерное распределение макропор при анодном травлении одноосно-напряженной пластины кремния / В. И. Емельянов, К. И. Еремин, В. В. Старков, Е. Ю. Гаврилин // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, вып. 6. – С. 19–25.

6. **Ратников, В. В.** Рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия слоев пористого Si на разных стадиях окисления на воздухе / В. В. Ратников, Л. М. Сорокин, В. И. Соколов, А. Е. Калмыков // ФТП. – 2009. – Т. 51, вып. 12. С. 2289–2295.

7. **Астрова, Е. А.** Исследование деформаций и дефектов кристаллической решетки, возникающих при окислении макропористого кремния / Е. А. Астрова, В. В. Ратников, А. Д. Ременюк, И. Л. Шульпина // ФТП. – 2002. Т. 36, вып. 9. – С. 1111–1121.

8. **Гусаков, В. Е.** Формирование и диффузия собственных межзаточных атомов в кристаллах кремния при гидростатическом давлении: квантово-химическое моделирование / В. Е. Гусаков, В. И. Белько, Н. Н. Дорожкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 8. – С. 71–75.

9. **Старков, В. В.** Перераспределение макропор и их структура при анодном травлении одноосно-напряженной поверхности кремния / В. В. Старков, Е. Ю. Гаврилин, А. Ф. Вяткин, В. И. Емельянов, К. И. Еремин // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 25–32.

10. **Bilyalov, R.** Role of hydrogen in the separation of a porous Si layer in a layer transfer process / R. Bilyalov, C. S. Solanki, J. Poortmans, A. Ulyashin, R. Job and W. Fahrner // Phys. status solidi (a). – 2003. – V. 197, N 1. – P. 128–131.

11. **Soltanovich, O. A.** Hydrogen-related defects in high-resistivity silicon / O. A. Soltanovich, O. V. Feklisova, E. B. Yakimov / Solid State Phenomena. – 2002. – V. 82–84. – P. 150–154.

12. **Феклисова, О. В.** Образование электрически активных дефектов при химическом травлении высокоомного кремния / О. В. Феклисова, О. А. Солтанович. // Тез. докл. 3-й Росс. конф. по материаловедению «Кремний-2003». – М., 2003. – Ч. 1, С. 149.

13. **Феклисова, О. В.** Проникновение водорода в кремний p-типа в процессе жидкостного химического травления: экспериментальное исследование и моделирование / О. В. Феклисова, Е. Б. Якимов. / Там же. – М., 2003. – Ч. 1. – С. 150.

14. **Ярыкин, Н.** Взаимодействие водорода с радиационными дефектами / Н. Ярыкин // Там же. – М., 2003. – Ч. 1. – С. 172.

15. **Киланов, Д. В.** Водородно-индуцированное скалывание в кремнии по заглубленному слою, сильнолегированному бором / Д. В. Киланов, В. П. Попов, Л. Н. Сафронов, А. И. Никифоров, Р. Шольц // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 6. – С. 644–648.

16. **Valance, A.** Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface / A. Valance // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, N 11. – P. 8323–8336.

17. **Компан, М. Е.** О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом водном травлении / М. Е. Компан, И. Ю. Шабанов // ФТП. – 1995. – Т. 29, вып. 10. – С. 1859–1869.

18. А. С. РК № 65010. Способ получения скрытых слоев пористого кремния. / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, Ж. С. Токмолдин. Инновационный патент РК № 22831 от 06.03.2009.

19. А. С. РК № 66418. Способ получения тонких пластин кремния. / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, Ж. С. Токмолдин. Инновационный патент РК № 23446 от 08.05.2009.

20. А. С. СССР № 980562. Способ изготовления скрытых слоев. / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев. от 13.04.1981 г.

21. А. С. СССР № 1282757. Способ изготовления тонких пластин кремния. / В. Ф. Реутов, Ш. Ш. Ибрагимов. от 30.12. 1983 г.

22. **Герасименко, Н. Н.** Образование радиационных дефектов в кремнии p-типа, содержащем атомы водорода / Н. Н. Герасименко, К. Б. Тыныштыкбаев // ФТП. – 1980. – Т. 14, вып. 9. – С. 1673–1676.

23. **Герасименко, Н. Н.** Свойства дефектных центров в кремнии, облученном протонами / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев // ФТП. – 1981. – Т. 15, вып. 10. – С. 1934–1938.

24. **Реутов, В. Ф.** Влияние плотности ионизационных потерь энергии высокоэнергетичных ионов висмута, криптона и ксенона на развитие водородных блистеров в кремнии / В. Ф. Реутов, А. Г. Залужный, А. П. Кобзев, А. С. Сохацкий // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 63–70.



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

## Издательский Дом МИСиС предлагает:

**ФОТОЛЕТОПИСЬ. 1919–2010.** – М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 360 с. (Серия МИСиС и ВРЕМЯ)  
ISBN 978-5-87623-353-0



Это уникальная книга. Все многолетие учебы или работы в университете недостаточно описать словами, поэтому, чтобы вспомнить, пережить, испытать чувство гордости за себя и за свою Alma-mater — МИСиС мы издали эту книгу.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет



**Адрес:** Ленинский проспект, д. 4,  
главный корпус МИСиС,  
цокольный этаж.  
**Тел.:** (495) 638-44-28,  
(495) 638-45-31