

## Влияние длительности электрохимического анодирования на микротвердость макропористого кремния

© А.А. Дмитриевский<sup>¶</sup>, Н.Ю. Ефремова, А.В. Дружкин, Т.О. Коростелева, Д.Г. Гусева

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, 392000 Тамбов, Россия

(Получена 23 октября 2013 г. Принята к печати 7 ноября 2013 г.)

Исследована зависимость микротвердости  $H$  формируемых макропористых слоев кремния от длительности электрохимического анодирования  $t_{an}$  при постоянной плотности тока  $J = 20 \text{ мА/см}^2$ . Показано, что нелинейный характер зависимости  $H(t_{an})$  обусловлен влиянием на микротвердость не только поверхностной плотности пор, но и монокристаллической основы при  $L < 10h$ , где  $L$  и  $h$  — толщина пористого слоя и глубина внедрения индентора соответственно.

### 1. Введение

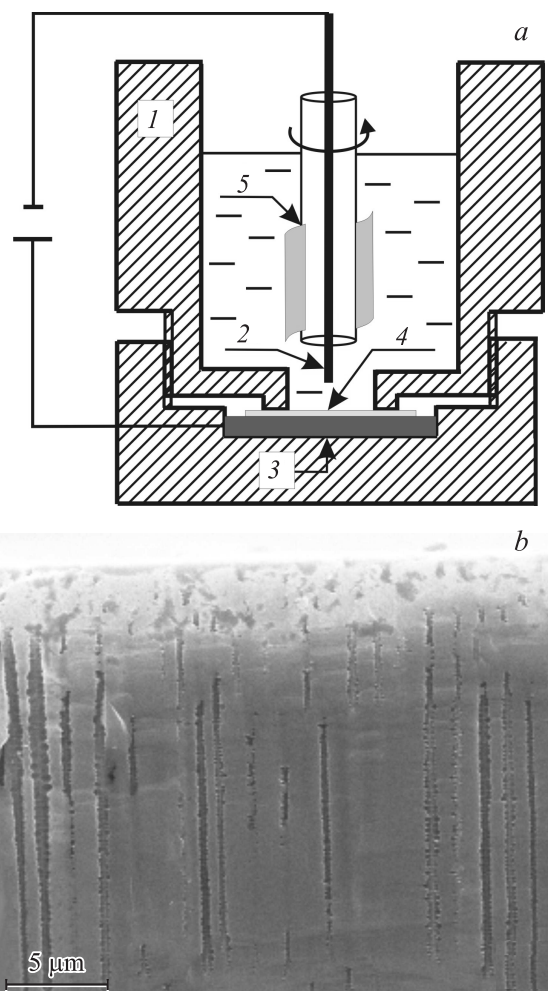
Исследование физических свойств пористого кремния (ПК) представляет несомненный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Уникальные свойства ПК в совокупности с простотой управления параметрами пористой структуры обеспечивают широкие перспективы его практического использования в оптоэлектронике и фотонике [1,2], сенсорных системах [3,4], биотехнологии и медицине [5,6]. При этом подавляющее большинство работ было направлено на исследование оптических, фотоэлектрических и электрофизических характеристик ПК в зависимости от технологии изготовления [7,8], природы и параметров физических воздействий [9–11], временной деградации [9] и пр. Уникальные качества ПК обусловлены его структурой и при ее механическом нарушении значительно ухудшаются или вообще исчезают. Соответственно микромеханические свойства ПК оказываются не менее важными, чем электрические и фотооптические [12–14]. Вместе с тем систематических исследований механических свойств ПК до сих пор не проводилось.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании зависимости микротвердости пористых слоев кремния от длительности электрохимического анодирования при постоянной плотности тока.

### 2. Методика эксперимента

Для формирования пористой структуры исходные пластины монокристаллического кремния (КЭФ-4.5) с линейными размерами  $0.38 \times 15 \times 15 \text{ мм}$  подвергались в темноте электрохимическому анодированию в растворе  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ . Принципиальная схема ячейки для электрохимического травления представлена на рис. 1, *a*. Варьирование длительности анодирования при постоянном значении плотности тока ( $J = 20 \text{ мА/см}^2$ ) позволяло получать ПК с различной пористостью. Средний поперечный размер  $d$ , толщину пористого слоя  $L$  и поверхностную плотность пор  $\rho$  оценивали по изображениям поверхности и сколов формируемых структур.

В качестве примера на рис. 1, *b* приведено характерное изображение скола ПК, полученное с использованием высокоразрешающего двухлучевого электронно-микроскопического комплекса Neon40 фирмы Carl Zeiss.



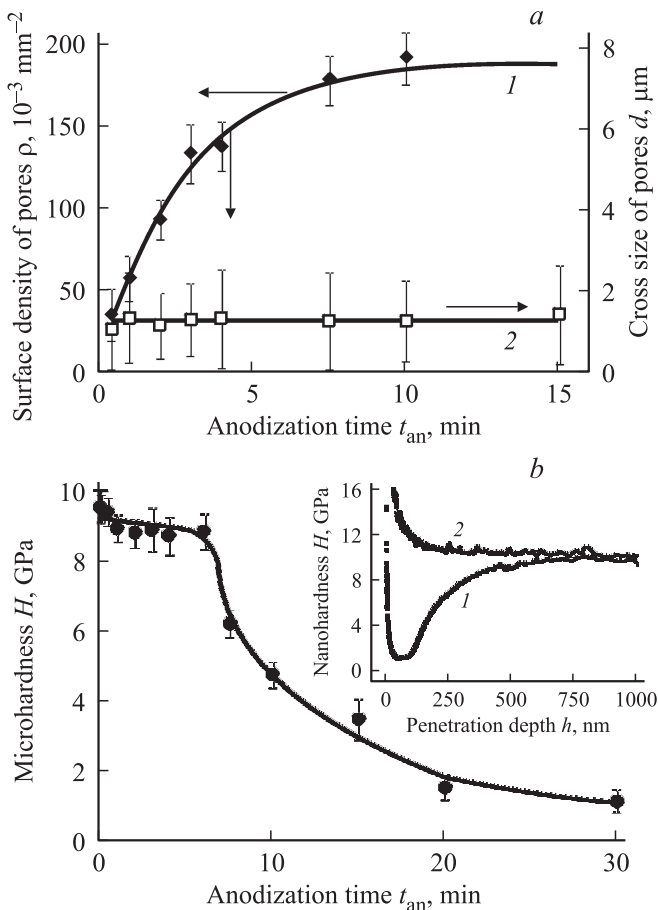
**Рис. 1.** *a* — принципиальная схема ячейки для электрохимического травления: 1 — фторопластовая емкость, 2 — вольфрамовый катод, 3 — угольный анод, 4 — образец кремния, 5 — устройство для перемешивания электролита. *b* — изображение скола пористого кремния в сканирующем электронном микроскопе.

<sup>¶</sup> E-mail: dmitr2002@tsu.tmb.ru

Тестирование микротвердости  $H$  по Виккерсу осуществляли на микротвердомере ПМТ-3. Нагрузка на индентор составляла 1 Н, время нагружения — 10 с. Каждая точка экспериментальных кривых является усреднением 20 отдельных измерений  $H$ . Измерения нанотвердости (в режиме непрерывного тестирования  $H$ ) производили на микрозондовой системе NanoIndenter G200 (фирма MTS NanoInstruments).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрохимическое анодирование при постоянной плотности тока  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  монокристаллической пластины кремния сопровождается формированием на ее поверхности пористого слоя (рис. 1, *b*). Показано, что поверхностная плотность пор  $\rho$  (количество пор на единицу площади) монотонно нарастает по мере увеличения времени анодирования  $t_{\text{an}}$  с выходом в насыщение при  $t_{\text{an}} \approx 10$  мин (рис. 2, *a*, кривая 1). При этом попереч-



**Рис. 2.** Зависимости поверхностной плотности и среднего поперечного размера пор (*a*), микротвердости (*b*) от длительности электрохимического анодирования. На вставке (*b*) — зависимости нанотвердости пористого кремния (1) и монокристаллического кремния (2) от глубины внедрения индентора.

ный размер формируемых пор  $d$  остается неизменным (в пределах погрешности измерений) в течение всего времени анодирования (рис. 2, *a*, кривая 2).

На рис. 2, *b* приведена зависимость микротвердости ПК от времени электрохимического анодирования при  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ . Видно, что в течение первых 5 мин травления микротвердость  $H$  практически не испытывает заметных изменений. Увеличение времени анодирования ( $5 < t_{\text{an}} < 20$  мин) сопровождается уменьшением микротвердости. При  $t_{\text{an}} > 20$  мин зависимость  $H(t_{\text{an}})$  выходит в насыщение.

Наблюдаемое разупрочнение, по-видимому, связано с охрупчиванием материала, вызванным образованием пористой структуры в приповерхностном слое монокристаллического кремния. С этой точки зрения пороговый характер зависимости микротвердости от длительности анодирования  $H(t_{\text{an}})$  может иметь две причины. Во-первых, при небольших временах анодирования ( $t_{\text{an}} < 5$  мин) из-за сравнительно малой поверхностной плотности пор (рис. 2, *a*, кривая 1) в окрестности формируемого отпечатка индентора находится недостаточное количество пор для существенного изменения  $H$ . Во-вторых, толщина пористого слоя при малых  $t_{\text{an}}$  соизмерима с глубиной внедрения индентора. С учетом того, что для надежного определения микротвердости пленки (сформированной на подложке) ее толщина должна в 7–10 раз превышать глубину внедрения индентора [15], при тестировании значений  $H$  тонких слоев ПК существенное влияние оказывает монокристаллический кремний. Результатом этого является лишь незначительное разупрочнение образцов при  $t_{\text{an}} < 5$  мин (рис. 2, *b*). Следует отметить, что второй фактор (связанный с толщиной пористого слоя), по-видимому, играет более существенную роль. При  $t_{\text{an}} > 8$  мин, когда зависимость  $\rho(t_{\text{an}})$  уже достигла насыщения, глубина пористого слоя продолжает линейно нарастать со временем анодирования, что приводит к минимизации роли кристаллической подложки и соответствующему разупрочнению (рис. 2, *b*).

Для подтверждения этого предположения была предпринята серия измерений, в которой нанотвердость кремния, прошедшего процедуру электрохимического анодирования в течение  $t_{\text{an}} < 7.5$  мин при  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ , регистрировалась непрерывно в процессе внедрения индентора. Зависимость нанотвердости  $H$  пористого кремния от глубины внедрения индентора  $h$  представлена кривой 1 на вставке к рис. 2, *b*. Для сравнения на том же рисунке представлена аналогичная зависимость, полученная на монокристаллическом кремнии (кривая 2). Нисходящие участки зависимостей  $H(h)$  при малых значениях  $h$  связаны с так называемым размерным эффектом. Видно, что при  $50 < h < 100$  нм (глубина внедрения индентора в десятки раз меньше толщины пористого слоя) нанотвердость ПК сохраняет неизменное значение  $H \approx 1.2$  ГПа. Дальнейшее внедрение индентора сопровождается постепенным увеличением  $H$ , и при  $h \approx 900$  нм твердость ПК достигает значений, соответствующих монокристаллическому кремнию. Таким обра-

зом, монокристаллическая основа играет существенную роль в процессе тестирования механических свойств ПК методами индентирования при  $L < 10h$ . Это свидетельствует о возможности определения толщины пористого слоя сравнительно дешевым и, главное, неразрушающим методом — по зависимости нанотвердости от глубины внедрения индентора.

#### 4. Заключение

Показано, что формирование на поверхности монокристаллического кремния  $n$ -типа проводимости пористого слоя методом электрохимического анодирования приводит к шестикратному уменьшению микротвердости. Разупрочнение начинает проявляться при толщине пористого слоя, десятикратно превышающей глубину внедрения индентора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-12-00905).

#### Список литературы

- [1] Yu.P. Piryatinski, L.O. Dolgov, O.V. Yaroshchuk, S. Lazarouk. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **467**, 195 (2007).
- [2] U. Griming, V. Lehmann, S. Ottow. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (6), 747 (1996).
- [3] H. Saha, C. Pramanik. *Mater. and Manufactur. Processes*, **21**, 239 (2006).
- [4] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева. *ФТП*, **45** (5), 702 (2011).
- [5] L.S. Monastyrskiy, O.I. Aksimentyeva, M.R. Pavlyk, V.P. Savchyn, L.I. Yaryc'ka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **536**, 58 (2011).
- [6] H. Foll, M. Leisner, A. Cojocar, J. Carstensen. *Materials*, **3**, 3006 (2010).
- [7] Y. Lu, J. Yang, W. Lu, R. Liu, G. Qiao, C. Bao. *Mater. and Manufactur. Processes*, **25**, 998 (2010).
- [8] В.А. Юзова, А.А. Левицкий, П.А. Харлашин. *Журн. Сибир. федерал. ун-та. Техника и технологии*, **1**, 92 (2011).
- [9] K. Berrada, H. Targaoui, A. Kaddouri, G. Louarn, G. Froyer, A. Outzourhit. *Spectroscopy Lett.*, **40**, 753 (2007).
- [10] Е.Б. Король, С.М. Иккарин. *Письма ЖТФ*, **26** (6), 1 (2000).
- [11] Б.М. Костишко, Ю.С. Нагорнов. *Письма ЖТФ*, **27** (19), 58 (2001).
- [12] В.И. Соколов, А.И. Шелых. *Письма ЖТФ*, **34** (5), 34 (2008).
- [13] В.В. Мокряков. *Вычислительная механика сплошных сред*, **3** (3), 90 (2010).
- [14] Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили. *ФТП*, **46** (2), 145 (2012).
- [15] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **50** (12), 2113 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Influence of duration of electrochemical anodization on microhardness of macroporous silicon

A.A. Dmitrievskiy, N.Yu. Efremova, A.V. Druzhkin, T.O. Korostelyova, D.G. Guseva

Tambov State University named after G.R. Derzhavin, 392000 Tambov, Russia

**Abstract** The dependence of the microhardness  $H$  of macroporous silicon layers on the electrochemical anodization time  $t_{an}$  at a constant current density  $J = 20 \text{ mA/cm}^2$  was investigated. It is shown that non-linearity of  $H(t_{an})$  dependence is due to the effect on microhardness not only of the surface pore density, but single crystal basis at  $L < 10h$ , where  $L$  and  $h$  — the thickness of the porous layer and penetration depth of indenter, respectively.