



UDK: 621.315.592

Abdugafur T. MAMADALIMOV,

Fizika-matematika fanlari doktori, professor, O'zRFA akademigi

O'zMU huzuridagi yarimo'tkazgichlar fizikasi va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: mamadalimov.edu@gmail.ru, ORCID:0009-0003-3652-9811

Nilufar K. KHAKIMOVA,

Kondensirlangan muhitlar fizikasi laboratoriyasi katta ilmiy xodimi, PhD, O'zMU huzuridagi yarimo'tkazgichlar fizikasi va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston

Dilshod E. KHAZRATOV,

Tayanch doktorant, O'zMU huzuridagi yarimo'tkazgichlar fizikasi va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston

Mokhida ISMATOVA,

Stajyor-tadqiqotchisi O'zMU huzuridagi yarimo'tkazgichlar fizikasi va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston.

Durdona A. AZIMOVA,

Magistr, O'zbekiston Milliy universiteti Fizika fakulteti, Toshkent, O'zbekiston

Nasiba MURTAZOYEVA,

Uchtepa tumani I23-ixtisoslashgan maktab Oliy toifali fizika fani o'qituvchisi, Toshkent, O'zbekiston

Nursulton A. QUSHBOQOV.

Kondensirlangan muhitlar fizikasi laboratoriyasi laboranti, O'zMU huzuridagi yarimo'tkazgichlar fizikasi va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti, Toshkent, O'zbekiston

O'zMU Dotsent, f.-m.f.d M. Sh. Isayev taqrizi asosida

FORMATION OF SILICON SURFACE MORPHOLOGY DURING ELECTROCHEMICAL ETCHING

Annotation

This article provides a detailed description of the technology for obtaining porous silicon layers using the anodic etching method. During the research, key technological parameters influencing the electrochemical etching process, including the composition of the HF-acid-based electrolyte, current density, voltage values, and etching duration, were systematically analyzed. Furthermore, the impact of the silicon wafer's crystalline state on the formation of the porous structure was investigated. As a result of the conducted experiments, optimal technological regimes were identified, allowing for precise control over critical morphological indicators such as pore diameter, depth, and layer homogeneity. Based on the findings, necessary technological recommendations have been developed to stabilize the formation process of porous silicon and to implement this method into industrial production.

Key words: Porous silicon, Morphology, Microporous silicon, Hydrofluoric acid (HF), Electrochemical etching.

ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Аннотация

В данной статье подробно описана технология получения слоев пористого кремния методом анодного травления. В ходе исследования систематически проанализированы основные технологические параметры, влияющие на процесс электрохимического травления, включая состав электролита на основе плавиковой кислоты (HF), плотность тока, значение напряжения и продолжительность травления. Также рассмотрено влияние кристаллической структуры кремниевой пластины на формирование пористой структуры. В результате проведенных экспериментов были определены оптимальные технологические режимы, позволяющие точно контролировать такие важные морфологические показатели, как диаметр пор, глубина и однородность слоя. На основе полученных данных разработаны необходимые технологические рекомендации по стабилизации процесса формирования пористого кремния и внедрению данного метода в промышленное производство.

Ключевые слова: Пористый кремний, Морфология, Микропористый кремний, Плавиковая кислота (HF), Электрохимическое травление.

ELEKTROKIMYOVIY O'YISH JARAYONIDA KREMNIY SIRT MORFOLOGIYASINING SHAKLLANISHI

Анотация

Mazkur maqolada anodik o'yish usuli yordamida g'ovakli kremniy qatlamlarini olish texnologiyasi batafsil bayon etilgan. Tadqiqot davomida elektrokimyoviy o'yish jarayoniga ta'sir etuvchi asosiy texnologik parametrlar, jumladan, HF kislotasi asosidagi elektrolit tarkibi, oqim zichligi, kuchlanish qiymati hamda o'yish muddati tizimli ravishda tahlil qilingan. Shuningdek, kremniy plastinasining kristallik holati g'ovakli strukturaning shakllanishiga qay darajada ta'sir ko'rsatishi ko'rib chiqilgan. Olib borilgan eksperimentlar natijasida g'ovaklarning diametri, chuqurligi va qatlamning bir jinsliligi kabi muhim morfologik ko'rsatkichlarni aniq boshqarish imkonini beruvchi optimal texnologik rejimlar aniqlandi. Tadqiqot yakunida olingan ma'lumotlar asosida g'ovakli

kremniy hosil qilish jarayonini barqarorlashtirish hamda ushbu usulni sanoat ishlab chiqarishiga tatbiq etish bo'yicha zaruriy texnologik tavsiyalar ishlab chiqilgan.

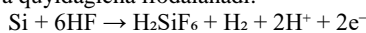
Kalit so'zlar: G'ovakli kremniy, morfologiya, mikro'ovakli kremniy, HF kislotasi, elektrokimyoviy o'yish.

Kirish. Zamonaviy yarim o'tkazgichlar texnologiyasida g'ovakli kremniy o'zining noyob fizik-kimyoviy xossalari bilan alohida o'rin egallaydi. Ushbu materialning rivojlangan sirt yuzasi hamda optik va elektr xususiyatlarini keng diapazonda boshqarish imkoniyati uni nanoelektronika, fotonika, sensorlar ishlab chiqarish va biotibbiyot kabi sohalarda uchun istiqbolli xomashyoga aylantirdi. G'ovakli strukturalarni hosil qilishning eng samarali va texnologik jihatdan nazorat qilinadigan usullaridan biri - elektrokimyoviy o'yish hisoblanadi.

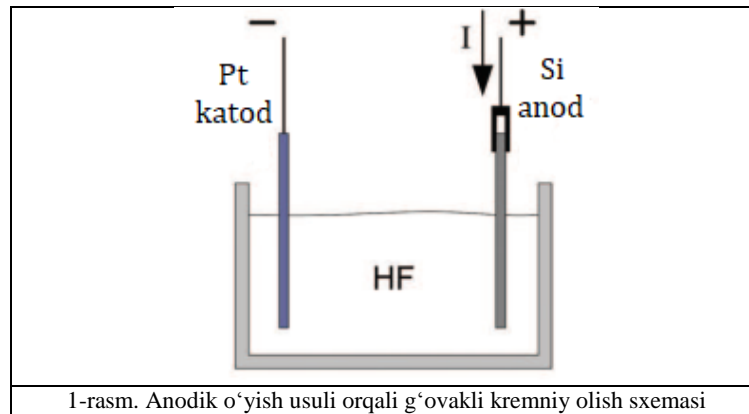
Mezog'ovakli kremniy - bu g'ovak o'lchamlari bir necha nanometrdan o'nlab nanometrgacha bo'lgan, rivojlangan ichki sirt maydoni hamda o'lchamga bog'liq elektron va optik xususiyatlari bilan ajralib turadigan materialdir. Ushbu turdagi morfologiya asosan HF (ftorid kislotasi) asosidagi elektrolitlarda monokristall kremniy (Si) nazorat ostida elektrokimyoviy o'yish orqali hosil qilinadi va sozlanadi[1-3]. Jarayon davomida qo'llaniladigan kuchlanish yoki tok zichligi ta'sirida kremniyning lokallashtirilgan elektrokimyoviy erishi sodir bo'ladi. G'ovaklarning shakllanishi yarimo'tkazgichdagi zaryad tashuvchilar transporti va sirt kimyosining o'zaro uyg'unlashuvi natijasidir[1,5]. Mezog'ovakli rejimda strukturaning o'sishi fazoviy-zaryad elektr maydoni, zaryad tashuvchilar harakati va g'ovak uchlaridagi tunnellash effektlarining murakkab o'zaro ta'siri orqali boshqariladi. Ta'kidlash joizki, mezog'ovakli tuzilmalardan farqli o'laroq, kattaroq o'lchamli makrog'ovakli chuqurchalar shakllanishida ko'chikli buzilish jarayonlari asosiy rol o'ynaydi. Materialning yuqori solishtirma sirt maydoni, sozlanuvchan g'ovaklik darajasi va nanokristallitlar o'lchami uning fotoluminessensiya va elektron xususiyatlariga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Shuningdek, elektrokimyoviy o'yish sharoitlariga bog'liq holda sirtida oksidlanish yoki gidrid polimer birikmalarining hosil bo'lishi kabi kimyoviy o'zgarishlar materialning fundamental xossalarini modifikatsiyalash imkonini beradi[4].

Bu jarayonda fazoviy zaryad sohasi hal qiluvchi rol o'ynab, monokristall sirti bo'ylab elektr maydonining taqsimlanishini va eritilish jarayoni qayerda lokallashtirilganligini bevosita boshqaradi. Mezog'ovak o'lchamidagi g'ovaklar uchun zaryad tashuvchilarning fazoviy qutblanish chegarasi orqali kvant-mexanik tunnellash kanal o'sishining davom etishi uchun asosiy mexanizm hisoblanadi. Shu bilan birga, yuqori kuchlanishli sohalarda yuzaga keladigan ko'chikli buzilish effekti yirik ishqorlash chuqurchalari va makroporoz g'ovaklarni shakllantirishda ishtirok etadi. Eritilish jarayonining valentligi va kinetikasi o'zaro raqobatdosh yo'llar orqali aniqlanadi. Masalan, ikki valentli to'g'ridan-to'g'ri erish va to'rt valentli bilvosita erish yo'llari mavjud bo'lib, oksidlovchi ekvivalentlarning mahalliy konsentratsiyasi effektiv valentlikka ta'sir ko'rsatadi; bu esa o'z navbatida ishqorlash tezligi va sirt morfologiyasini belgilaydi[2, 6]. Zamonaviy model sintezi elektrokimyoviy kinetika, yarimo'tkazgichning kamayish qatlami va maydon penetratsiyasi hamda mahalliy tunnellash fizikasini yagona nazariyaga birlashtiradi. Ushbu yondashuv mezog'ovak o'lcham rejimida g'ovak nukleatsiyasi, ularning barqaror tarqalishi va shoxlanish mexanizmlarini to'liq tushuntirib beradi[7]. G'ovakli struktura parametrlarini boshqarishda bir qator eksperimental faktorlar mavjud bo'lib, ularning har biri empirik ta'sirlarga ega bulardan birinchisi tok zichligi g'ovak diametri ustidan eng kuchli nazorat o'rnatadi. Yuqori tok zichliklari g'ovak diametrlari oshirishga intiladi va tizimni shoxlangan yoki makrog'ovakli morfologiyalarga o'tishini qo'llab-quvvatlaydi[8,9]. HF konsentratsiyasi va erituvchi (yoki qo'shimchalar) g'ovaklar orasidagi masofani hamda sirt kimyosini boshqaradi. Bunda polimerlashgan gidrid plyonkalari yoki oksid terminatsiyasining hukmronlik qilishi sirt energiyasiga ta'sir etadi sirt-faol moddalar yoki organik erituvchilar sirtida oksidlovchi turlarning mavjudligini o'zgartirish orqali g'ovaklik taqsimotini modulyatsiya qiladi. n-tip Si uchun fotoelektrokimyoviy o'yish jarayonida yorug'lik bilan yoritish ko'pincha g'ovak hosil bo'lishi va o'sishi uchun teshiklar ta'minlash uchun talab qilinadi. Doimiy va impulsli toklar, ishqorlash davomiyligi va ko'p bosqichli tok dasturlari qatlam qalinligini, g'ovaklik gradientlarini va Mezog'ovak plastinkalarni ajratish imkoniyatini o'zgartiradi; qisqa yuqori tokli impuls qatlamlarni ajratadi. Mezog'ovak kremniy sensorlar, optoelektronika, biotibbiyot, energiya saqlovchi qurilmalarda qo'llaniladi, chunki uning g'ovak geometriyasi va nanokristall ramkasi sozlanuvchi optik, kimyoviy va elektrokimyoviy xatti-harakatni ta'minlaydi G'ovak o'lchami, bog'lanishi va sirt terminatsiyasi ustidan nazorat turli qurilmalar uchun moslashtirilgan reaktivlik, yuklash qobiliyati va elektron ulanishni ta'minlaydi[10]. Sensorlar va optoelektronikada yuqori sirt maydoni va o'lchamga bog'liq fotoluminessensiya va optik xususiyatlari Mezog'ovakli kremniy kimyoviy biologik sensorlarda va fotonik tuzilmalarda foydali qiladi. Mezog'ovak kremniy plastinkalari va kukuni sirt va hajm o'zgarishlari tufayli yuqori sig'imli Li-ion batareya anod materiallari sifatida istiqbolli hisoblanadi[11]. G'ovak kremniy nanozarrachalari va plyonkalari terapevtik moddalarni yuklash va chiqarish uchun boshqariladigan g'ovak o'lchamlariga ega biodegradatsiya qilinadigan tashuvchilar sifatida xizmat qiladi[12-15].

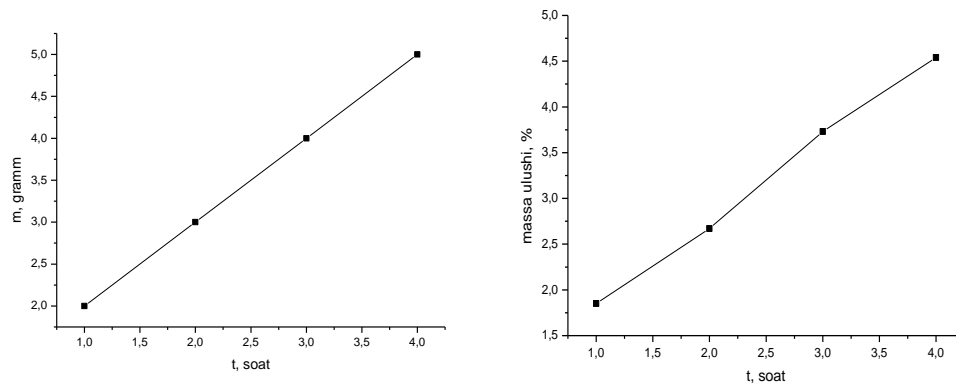
Metod va natijalar. Elektrokimyoviy o'yish - bu elektrokimyoviy jarayon bo'lib, unda kremniy plastinkasi anod sifatida HF asosidagi elektrolitda katod (odatda platina yoki grafit) bilan birga ulanadi. Kuchlanish ta'sirida kremniy anodda eriy boshlaydi va uning sirtida mikroskopik g'ovaklar hosil bo'ladi. G'ovakli kremniyning hosil bo'lish mexanizmi kremniy sirtidagi elektronlarning anodga yo'nalgan harakati va ionlarning elektrolit bilan reaksiyasiga asoslanadi. Soddashtirilgan kimyoviy reaksiya quyidagicha ifodalanadi:



Ushbu jarayonda kremniy HF kislotasi bilan reaksiyaga kirishib, sirt atomlarini eritadi va o'z o'rnida chuqurchalar - g'ovaklar hosil qiladi. G'ovaklarning shakli, yo'nalishi va zichligi bir necha omillarga bog'liq: elektrolit tarkibi va konsentratsiyasi, tok zichligi, kuchlanish miqdori, o'yish vaqti, kremniy kristallining turi (n-tip yoki p-tip), va kristall yo'nalishi ((100), (111) va h.k.). G'ovakli qatlamning morfologiyasi asosan lokal erish tezligi bilan belgilanadi. Agar erish bir nuqtada tezroq sodir bo'lsa, bu nuqtada chuqurroq g'ovak hosil bo'ladi va u o'sishda davom etadi. Natijada turli geometrik shakllar - silindrsimon, konussimon, shoxlanib ketgan yoki hatto dendritsimon g'ovaklar hosil bo'lishi mumkin. Plastinalar elektrokimyoviy o'yish yo'li bilan g'ovakli struktura hosil qilish uchun maxsus tayyorlab olindi: avvalo, ularning sirtlari etanol bilan yuvildi, HF kislotasi bilan tozalandi va quritildi.



O'yish jarayoni 20–40 mA/sm² tok zichligida, 10–240 daqiqa davomida olib borildi. P-tip kremniy uchun jarayon davomida 100 Vt quvvatli galogen chiroq orqali yoritish ta'minlandi. Kuchlanish va tok stabilizatori yordamida aniq tartibda ushlab turildi.



2-rasm. Elektrokimyoviy o'yish natijasida olingan g'ovakli kremniyning massa o'zgarishi

Olingan namunalarni quritilgach, ularning yuzasi optik mikroskop yordamida o'rganildi. G'ovaklarning diametri, chuqurligi, tarqalish bir xilligi va qatlam qalinligi aniqlandi. Ushbu parametrlar o'yish vaqtining o'zgarishi, tok zichligi va elektrolit tarkibiga bog'liq holda solishtirildi.

Xulosa. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, anodik o'yish jarayonida qo'llanilgan tok zichligi, o'yish vaqti hamda elektrolit tarkibi g'ovakli kremniy qatlamining morfologik xususiyatlariga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Tok zichligi oshirilgan sari hosil bo'lgan g'ovaklarning diametri va chuqurligi ortdi. Jumladan, 20 mA/sm² tok zichligida olingan namunalarni sirtida mayda va zich g'ovaklar (diametri ~200 nm) kuzatilgan bo'lsa, 40 mA/sm² holatida bu g'ovaklar diametri 500–700 nm gacha yetdi. Biroq, tok zichligi haddan tashqari oshirilganda (50 mA/sm² va yuqoriroq) g'ovaklarning strukturasi buzilishlar – notekis kengayishlar va bir-biriga qo'shilib ketgan g'ovaklar kuzatiladi. O'yish vaqti oshgan sayin g'ovaklar chuqurlashdi va qatlamning umumiy qalinligi ortdi. 10 daqiqa davom etgan o'yishdan keyin hosil bo'lgan qatlamning qalinligi taxminan 3–5 mkmni tashkil etgan bo'lsa, 30 daqiqalik o'yish natijasida u 15 mkm gacha yetadi. Shuningdek, o'yish vaqti ortishi bilan g'ovaklarning yuqori qatlamga nisbatan chuqur qatlamlarida bir tekislik darajasi pasaydi. Elektrolit tarkibiga kiritilgan etanol g'ovaklarning tartibli va silliq shakllanishiga ijobiy ta'sir ko'rsatdi. Etanol ishtirokisiz o'tkazilgan tajribalarda g'ovaklar notekis, deformatsiyalangan va ko'p hollarda yopiq shaklda hosil bo'ldi. Optik mikroskop yordamida olingan tasvirlar asosida qatlamning tuzilmasi modellashtirildi. G'ovaklarning silindrsimon va konussimon shakllari, ularning bir jinsliliigi, oraliq masofa va yo'nalishdagi o'zgarishlar aniqlanib, texnologik parametrlar bilan bog'liq ravishda grafiklarda ifodalandi. Ushbu natijalar shuni ko'rsatdiki, anodik o'yish parametrlarini sinchkovlik bilan boshqarish orqali maqsadli morfologik xususiyatlarga ega g'ovakli kremniy qatlamlarini olish mumkin. Bu esa uni optoelektronika, sensorlar va biotibbiyot sohalarda amaliy qo'llash uchun zarur texnologik asos bo'lib xizmat qiladi.

ADABIYOTLAR

- Zhang, G. X. (2006). Porous silicon: morphology and formation mechanisms. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 65–133). https://doi.org/10.1007/978-0-387-31701-4_2
- Santos, A., & Kumeria, T. (2015). Electrochemical etching methods for producing porous silicon. In *Springer series in materials science* (pp. 1–36). https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1_1
- Losic, D., & Santos, A. (2015). Electrochemically engineered nanoporous materials. In *Springer series in materials science*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1>
- Lytovchenko, V. (2017). Preparation and study of porous Si surfaces obtained using the electrochemical method. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*, 20(4), 385–395. <https://doi.org/10.15407/spqeo20.04.385>
- Smith, R. L., & Collins, S. D. (1992). Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8), R1–R22. <https://doi.org/10.1063/1.350839>

6. Zhao, M., McCormack, A., & Keswani, M. (2016). The formation mechanism of gradient porous Si in a contactless electrochemical process. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(19), 4204–4210. <https://doi.org/10.1039/c6tc00309e>
7. Kumar, P., Lemmens, P., Ghosh, M., Ludwig, F., & Schilling, M. (2009). Effect of HF concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon. *Journal of Nanomaterials*, 2009(1). <https://doi.org/10.1155/2009/728957>
9. Granitzer, P., Rumpf, K., Pölt, P., Reichmann, A., & Krenn, H. (2006). Self-assembled mesoporous silicon in the crossover between irregular and regular arrangement applicable for Ni filling. *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 38(1–2), 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.12.031>
10. Kumar, P., & Huber, P. (2007). Effect of etching parameter on pore size and porosity of electrochemically formed nanoporous silicon. *Journal of Nanomaterials*, 2007, 1–4. <https://doi.org/10.1155/2007/89718>
11. Lehmann, V., Stengl, R., & Luigart, A. (2000). On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, 69–70, 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X)
12. Kim, H., & Cho, N. (2012). Morphological and nanostructural features of porous silicon prepared by electrochemical etching. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 408. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-408>
13. Khinevich, N., Juodėnas, M., Tamulevičienė, A., Bandarenka, H., & Tamulevičius, S. (2021). Tailoring mesoporous silicon surface to form a versatile template for nanoparticle deposition. *Coatings*, 11(6), 699. <https://doi.org/10.3390/coatings11060699>
15. Klimenko, A., Kashko, I., Bondarenko, V., Astrova, E., Zhdanov, V., Romyantsev, A. M., Amoros, P., Gomez, M., Cantarero, A., & Matveeva, E. (2017). Planar Mesoporous Silicon Flakes with Microns Thicknesses As an Anode Material for Li-Ion Batteries: Fabrication, Characterization and Electrochemical Tests. *ECS Meeting Abstracts*, MA2017-01(43), 2002. <https://doi.org/10.1149/ma2017-01/43/2002>
16. Kuntiyi, O., Zozulya, G., & Shepida, M. (2022). Porous silicon formation by electrochemical etching. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 1– <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>
17. Ouyang, H., Christophersen, M., & Fauchet, P. M. (2005). Enhanced control of porous silicon morphology from macropore to mesopore formation. *Physica Status Solidi (A)*, 202(8), 1396–1401. <https://doi.org/10.1002/pssa.200461112>