

РОЛЬ СВЕТА В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ *p*-ТИПА

Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, О. М. Сресели, И. Д. Ярощевский

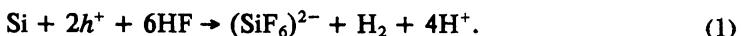
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 12 июля 1993 г. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Рассмотрены механизмы влияния освещения на формирование слоев пористого кремния в процессе анодирования кремния *p*-типа. Показано, что стадия доокисления кремния от двух- до четырехзарядного состояния может происходить с участием твердой фазы, являющейся светочувствительным катализатором процесса. Равномерное освещение подложки усиливает этот процесс и как следствие увеличивает пористость и фотолюминесценцию получаемых слоев. Неравномерное освещение подложки вызывает перераспределение пористого кремния по площади образца и также меняет его структуру.

Введение

Среди большого числа публикаций, посвященных изучению физико-химических и оптических свойств пористого кремния (*por-Si*), лишь немногие затрагивают вопрос о причинах влияния на эти свойства освещения кремниевой подложки в процессе формирования *por-Si* [1-3]. В то же время неоднократно отмечалось, что освещение подложки может кардинально изменять скорость образования *por-Si*, степень его пористости, химический состав поверхности и т. д. и, что особенно существенно для практики, сильно влиять на интенсивность и спектральные характеристики фотолюминесценции [4-6].

Наиболее употребительным способом создания пленок *por-Si* является анодное травление кремния в растворах HF. Известно, что обмен зарядами между полупроводником и электролитом происходит при этом через валентную зону, а сам процесс травления описывается суммарным уравнением



Роль освещения при анодировании кремния сводится в первую очередь к генерации электронно-дырочных пар и, следовательно, в случае *n*-кремния — к обеспечению процесса неосновными носителями заряда — дырками. Эти процессы и связанные с ними некоторые вторичные явления довольно подробно, хотя и на качественном уровне, описаны в литературе [2, 3]. В то же время как из некоторых литературных данных [6], так и из наших экспериментов следует, что и при анодировании кремния *p*-типа, когда равновесная концентрация дырок достаточно велика, освещение также играет значительную роль в формировании *por-Si*, что пока не нашло убедительного объяснения. Настоящая работа направлена на выяснение причин такого нетривиального поведения *p-Si* в процессах анодирования. Впервые эти вопросы рассматриваются с точки зрения полупроводникового катализа и фотохимического травления полупроводников. При этом в значительной степени используются взгляды, развивавшиеся ранее в работах Рывкина с сотрудниками [7, 8].

Пленки пористого кремния изготавливались путем анодного окисления p -Si ($4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) в электролитической ячейке с платиновым контрэлектродом и водно-спиртовым раствором HF в качестве электролита. Анодная плотность тока поддерживалась постоянной во времени и варьировалась в разных опытах от 5 до 20 мА/см^2 . Длительность электролиза — 10—60 мин. Однородность слоя por -Si по площади образца обеспечивалась соответствующей формой и расположением контрэлектрода, а также интенсивным перемешиванием электролита. Свет лампы накаливания, снабженной ИК фильтром, фокусировался на образец со стороны электролита. Максимальная интенсивность света составляла около 0.1 Вт/см^2 , что практически достаточно для полного распрямления зон у поверхности кремния. В экспериментах с неоднородным освещением образца на его поверхность проектировалось изображение металлической миры. Характерный размер изображения — около 1 мм.

Основные результаты экспериментов могут быть суммированы следующим образом.

1. Пленки por -Si образуется как при освещении образца, так и в отсутствие освещения, однако структурные свойства их различны.

2. Освещение образца во время анодирования не изменяет электродный потенциал кремния p -типа и соответственно не изменяет напряжение на электролизере при заданной плотности тока. Этим подтверждается участие в протекании тока через границу кремний—электролит только основных носителей заряда, т. е. дырок.

3. Существенного влияния освещения на толщину пленок por -Si не обнаружено.

4. Равномерное по площади освещение образцов заметно влияет на их внешний вид: цвет por -Si меняется с темно-серого, иногда черного на светлый зеленовато-коричневый или желто-коричневый. Поверхность толстых слоев (около 10 мкм и более) становится рыхлой, матовой, а при увеличении длительности электролиза покрывается оранжевым порошком.

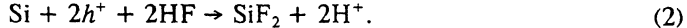
5. Интенсивность фотолюминесценции освещавшихся образцов увеличивается примерно на порядок по сравнению с неосвещавшимися, спектр ее сдвигается в синюю область. Особенно велика люминесценция порошка на поверхности образца.

6. При неравномерном освещении образца (проектирование миры) толщина por -Si заметно меняется по поверхности образца. Так, если на большей части площади неосвещенных участков толщина слоя не превышает 2—3 мкм, то по мере приближения к освещаемым участкам она возрастает, достигая максимума (10—20 мкм) в 100—500 мкм от освещенных участков, а непосредственно на освещенных участках спадает практически до нуля.

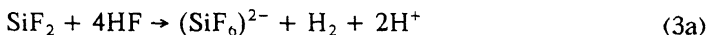
Таким образом, рассматриваемые результаты выявляют сильное влияние освещения на свойства por -Si на подложках p -Si и парадоксальное, казалось бы, противоречие: в то время как равномерное освещение поверхности приводит к значительному увеличению фотолюминесценции por -Si, при неравномерном освещении именно на освещенных участках поверхности por -Si практически отсутствует.

Обсуждение результатов

Известно, что процесс анодного окисления кремния многостадийен, и что суммарное уравнение его растворения (1) может быть описано большим количеством последовательных и параллельных стадий [9], основными из которых являются, однако, две последовательно идущие стадии. Первая из них непосредственно связана с переносом зарядов через межфазную границу полупроводник—электролит, т. е. является собственно электрохимической



В качестве второй стадии чаще всего рассматриваются два альтернативных варианта

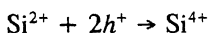


или

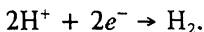


которые представляются как чисто химические, проходящие в растворе. Обе последние реакции являются окислительно-восстановительными, т. е. сводятся к тому, что один из ионов (восстановитель) передает другому иону (окислителю) определенное количество электронов. Вполне можно допустить, что обмен зарядами между соответствующими ионами происходит не непосредственно, а с участием твердой фазы — вначале кремниевой подложки, а в дальнейшем — образующегося пористого кремния, обладающего к тому же чрезвычайно развитой поверхностью. При этом ион-восстановитель отдает свои электроны полупроводниковой подложке, а последняя отдает равное число электронов иону-окислителю, что соответствует одновременной инжекции из соответствующих зон полупроводника в раствор как электронов, так и дырок. Сама твердая фаза при этом не расходуется и сохраняет электрическую нейтральность, т. е. играет роль полупроводникового катализатора [10]. Освещение подложки, генерируя электронно-дырочные пары в кремнии, увеличивает концентрацию неосновных носителей и, следовательно, способствует второй стадии образования *por-Si*.

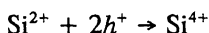
В реакции (3а) ионы кремния Si^{2+} могут получать по две дырки из валентной зоны подложки



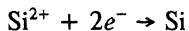
и одновременно два иона водорода — по одному электрону из зоны проводимости



Аналогично в реакции (3б) процесс



протекает через валентную зону и одновременно



с участием зоны проводимости.

В случае реализации реакций (3а) или (3б) по каталитическому механизму происходит одновременная инжекция из полупроводника в раствор как дырок, так и электронов. Очевидно, что при этом кинетика этих реакций, а следовательно, и всего процесса формирования *por-Si* в целом должна в значительной степени определяться факторами, влияющими на приповерхностную концентрацию неосновных носителей и, в первую очередь освещенностью поверхности, подобно тому, как это имеет место при фотохимическом травлении полупроводников [7]. Существенным должен быть также вклад таких характеристик полупроводника, как концентрация, подвижность и скорость поверхностной рекомбинации носителей, обычно не играющих заметной роли в химических реакциях.

Таким образом, равномерное освещение поверхности кремния, не влияя существенно на электрические параметры процесса, может заметно изменять

кинетику формирования por -Si и как следствие влиять на микроструктуру поверхности. Существенное увеличение интенсивности фотолюминесценции освещавшихся образцов и коротковолновый сдвиг ее спектра свидетельствуют о том, что каталитические процессы повышают пористость por -Si.

Рассмотрим роль неравномерного освещения образца. Известно, что при неравномерном освещении поверхности полупроводника в тех случаях, когда в приповерхностной его области имеется достаточно сильное электрическое поле, между освещенными и неосвещенными участками поверхности возникает разность потенциалов (латеральная фотоЭДС). Если полупроводник находится при этом в контакте с электропроводящим раствором, то фотоЭДС вызывает электрохимическое травление более положительно заряженных (анодных) участков поверхности (фотовольтаическое травление)^[11]. В случае полупроводников p -типа травлению подвергаются неосвещенные участки поверхности, в то время как освещенные участки оказываются, наоборот, защищенными от травления. Между освещенными и неосвещенными участками поверхности возникают круговые электрические токи, замыкающиеся через объем полупроводника и электролит. Чем больше сопротивление последних, тем более ослабевают круговые токи по мере удаления от границы света и тени.

Сочетание одновременного анодирования образца p -Si от внешнего источника тока с наличием фотовольтаического травления приводит в итоге к тому, что на освещенных участках плотность тока во многих случаях уменьшается настолько, что por -Si на них практически не образуется. Максимальная же плотность тока наблюдается на границах неосвещенных участков с освещенными. Возникают сильные краевые эффекты, выражающиеся в резком увеличении толщины и изменении структуры por -Si вблизи этих границ и как следствие в образовании в этих местах узких полос с яркой фотолюминесценцией.

Можно ожидать, однако, что на образцах кремния со слабым приповерхностным электрическим полем, когда влияние неравномерного освещения уменьшится, каталитическое влияние подложки будет проявляться в образовании сильно люминесцирующего por -Si именно на освещаемых участках поверхности.

В заключение отметим, что привлечение представлений о полупроводниковом катализе и фотовольтаическом травлении не только проясняет роль освещения при образовании por -Si на кремниевых подложках p -типа, но и снимает кажущиеся противоречия результатов, получаемых при равномерном и неравномерном освещении подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (63-02-3669).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] С. О. Изидинов, А. П. Блохина, Т. С. Мартынова. Электрохимия, 23, 73 (1987).
- [2] P. C. Searson, J. M. Macaulay, S. M. Prokes. J. Electrochem. Soc., 39, 3373 (1982).
- [3] С. О. Изидинов, А. П. Блохина, Л. А. Исмаилова. Электрохимия, 30, 1327 (1992).
- [4] V. V. Doan, M. J. Sailor. Appl. Phys. Lett., 60, 619 (1992).
- [5] T. Asano, K. Higa, S. Aoki, M. Tonouchi, T. Miyasako. Japan. J. Appl. Phys., 31, L373 (1992).
- [6] I. Suemune, N. Noguchi. Japan. J. Appl. Phys., 31, L494 (1992).
- [7] Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, Л. Г. Парицкий, С. М. Рывкин, О. М. Сресели. ФТП, 10, 1142 (1976).
- [8] Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, С. М. Рывкин, О. М. Сресели. ФТП, 12, 2244 (1978).
- [9] R. L. Smith, S. D. Collins. J. Appl. Phys., 71, R1 (1992).
- [10] Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках, 187. М. (1960).
- [11] F. Kuhn-Kuhnefeld. J. Electrochem. Soc., 119, 1063 (1972).