

©1995 г.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ПОРОШКООБРАЗНОЙ ФОРМЕ

*А.В. Андрианов, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев,  
О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 2 ноября 1994 г. Принята к печати 8 ноября 1994 г.)

Рассмотрен механизм электролитического формирования пористого кремния с учетом вторичной кристаллизации кремния на поверхности кремниевой подложки. Исходя из этих представлений разработан процесс получения порошкообразного пористого кремния и изучены его люминесцентные свойства.

### Введение

Большинство опубликованных к настоящему времени работ, посвященных изучению свойств пористого кремния (ПК), было выполнено на сравнительно тонких слоях (пленках) ПК, выращенных на кремниевых подложках. Лишь в немногих случаях подобные исследования выполнялись на свободных (free-standing) пленках ПК и на ПК, диспергированном в жидкостях или введенном в матрицу каких-либо отличных от кремния твердых веществ [1-4]. В то же время было бы очень желательно изучить ряд механических, оптических, физико-химических и иных свойств ПК, связанных прежде всего с его сильно развитой поверхностью, на порошкообразных образцах в отсутствие посторонних связующих веществ. Кроме того, ПК в порошкообразной форме может оказаться полезным в ряде технических применений, например в качестве люминофора.

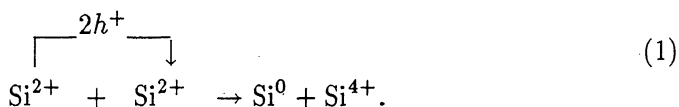
Возможны различные подходы к решению этой проблемы. Известны, например, некоторые способы отделения пленок ПК от кремниевой подложки [5]. Последующее механическое их измельчение могло бы привести к получению порошка. Этот путь представлялся нам мало перспективным из-за возможного нарушения структуры и, следовательно, люминесцентных свойств ПК. Известны также способы получения мелкодисперсного кремния, связанные с прямым распылением кремния, например ионными пучками, но нет оснований полагать, что

такие дисперсии аналогичны ПК, традиционно получаемому анодной обработкой кремния. Поэтому наши усилия были направлены на такую модификацию электрохимического способа получения ПК, которая привела бы к прямому образованию порошкообразного ПК. В настоящей работе рассматриваются также люминесцентные свойства полученного таким образом порошка.

### О механизме образования пористого кремния

Очевидно, что любое видоизменение существующих методов получения ПК должно базироваться на конкретных представлениях о механизме его образования. В последнее время этой проблеме было посвящено большое количество публикаций (например, [6]). Наиболее общепринятым является представление о том, что ПК образуется в результате электрохимического вытравливания в кремниевой подложке разветвленной системы пор, направленных в глубь кристалла. Нерастворившаяся часть кремния образует при этом систему нитей или кристаллитов, ответственных за характерные свойства ПК. Следует, однако, обратить внимание на то, что эти взгляды, основанные на общих закономерностях анодного растворения полупроводников, в принципе не могут ответить на вопрос, почему ярко выраженный пористый слой образуется только на кремнии или на кремний содержащих материалах (например, на сплавах SiGe [7]). На других полупроводниковых материалах аналогичная анодная обработка лишь модифицирует поверхность сложных (например, бинарных) полупроводников или выявляет выходящие на поверхность нарушения кристаллической решетки (наблюдаются «ямки травления»), но к образованию пористого слоя не приводит. Попытки, например, получить «пористый» германий успехом не увенчались, несмотря на большое сходство кристаллических решеток германия и кремния. Наконец, многие авторы указывают на присутствие в составе ПК аморфной фазы кремния [8], что также трудно понять, исходя из существующей модели вытравливания пор. Нам представляется, что объяснение отмеченных несоответствий логично искать в особых химических свойствах кремния.

Известно, что кремний способен образовывать химические соединения, в состав которых он входит не только в высшей своей валентности, равной 4 (в виде иона  $\text{Si}^{4+}$ ), но и некоторые, как правило, малоустойчивые соединения с валентностью 2 (ион  $\text{Si}^{2+}$ ). Последние легко реагируют с окружающей средой, окисляясь до ионов  $\text{Si}^{4+}$  или восстанавливаясь до элементарного кремния ( $\text{Si}^0$ ). Характерной особенностью, однако, именно кремния является легкость так называемого диспропорционирования ионов  $\text{Si}^{2+}$ , когда два таких иона вступают в окислительно-восстановительную реакцию друг с другом по схеме



Известно также, что в процессе электрохимического травления кремния он переходит в раствор преимущественно в виде двухвалент-

ных ионов [9]. Логично поэтому более детально, чем это делалось ранее [10], рассмотреть механизм образования ПК с учетом диспропорционирования ионов кремния в растворе. В этом случае образование ПК может быть представлено последовательностью следующих стадий:

а) электрохимическое (анодное) травление поверхности кремния  $\text{Si}^0 + 2h^+ \rightarrow \text{Si}^{2+}$ ;

б) диспропорционирование ионов  $\text{Si}^{2+}$  в растворе вблизи кремниевого электрода по реакции (1);

в) кристаллизация образовавшихся свободных атомов кремния ( $\text{Si}^0$ ) на центрах кристаллизации, в качестве которых выступают атомы как кремниевой подложки, так и вновь образовавшихся кристаллитов ПК.

В соответствии с этой схемой образование ПК можно рассматривать не только как результат растравливания поверхности кремниевой подложки, но и как процесс вторичной кристаллизации кремния на этой подложке. Соответственно, и технологические аспекты образования ПК (роль состава электролита, плотности тока и т.п.), и их влияние на свойства получаемого ПК можно трактовать с позиций вторичной кристаллизации кремния. Такой подход тем более плодотворен, что в электрохимической практике накоплен значительный опыт получения (в том числе промышленного) многих веществ в губчатой или порошкообразной форме.

### Получение порошкообразного пористого кремния

В соответствии с изложенными взглядами образование как самого пористого кремния, так и тем более его порошкообразной модификации является наряду с вытравливанием пор следствием нарушений правильного кристаллообразования в процессе вторичной кристаллизации кремния. Поэтому наибольшее внимание уделялось факторам, ведущим к увеличению неравновесности анодного процесса: увеличению плотности тока на аноде, уменьшению температуры, созданию диффузионных ограничений в электролите и т.п.

В работе использовался  $p$ -Si с  $\rho = 7-20$  Ом·см ориентации [100], а в качестве электролита — водно-этанольные растворы HF различной концентрации. Кремниевый анод освещался лампой накаливания, снабженной ИК фильтром; мощность падающего излучения составляла около  $0.1$  Вт/см<sup>2</sup>. Контрэлектрод — платиновый. Температура электролита — комнатная, не считая небольшого его нагревания за счет прохождения тока и подсветки.

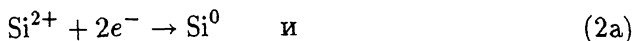
Образование ПК всегда начинается с роста плотной гладкой пленки, поверхность которой с увеличением времени электролиза становится более грубой и матовой. Основными условиями образования при этом порошкообразного ПК является сочетание следующих факторов: повышенной плотности тока ( $J_a$ ), мощной подсветки белым светом, достаточной длительности электролиза и наличия большого количества этанола в составе электролита.

Использование мощной подсветки при анодировании  $p$ -Si, т.е. когда  $\Delta\rho \gg \rho_0$ , выполняет несколько функций:

а) нивелирует влияние дислокаций, точечных дефектов, ориентации монокристалла, что обеспечивает более равномерное травление поверхности кремния;

б) компенсирует обеднение приповерхностного слоя основными носителями;

в) увеличивает концентрацию неосновных носителей в кремнии и тем самым увеличивает скорость диспропорционирования ионов  $\text{Si}^{2+}$ . Как было показано в [10], реакция диспропорционирования (1) является сложным поверхностным каталитическим процессом, состоящим из двух параллельно протекающих сопряженных реакций:



В случае полупроводника *p*-типа роль света сводится к ускорению реакции (2а) и, следовательно, к ускорению всего процесса диспропорционирования в целом.

Нижним пределом  $J_a$ , при котором на аноде начинается образование легко рассыпающегося в порошок продукта, можно считать  $J_a = 20 \text{ мА/см}^2$ . Верхний предел нами не обнаружен, — порошок образуется при  $J_a > 100 \text{ мА/см}^2$ , но при  $J_a > 70\text{--}80 \text{ мА/см}^2$  начинает резко убывать интегральная интенсивность стационарной фотолюминесценции порошка. Область плотностей тока и количества прошедшего электричества, при которых достигается высокая интенсивность видимой фотолюминесценции, показана на рис. 1. Оптимальной можно считать плотность тока  $J_a = 45\text{--}50 \text{ мА/см}^2$ .

Получающийся при оптимальных плотностях тока порошок состоит из частиц, которые представляют собой по большей части бесформенные образования с характерными размерами в 10–100 мкм, обрамленные дендритообразными отростками (рис. 2,а). Среди них встречается, однако, небольшое количество частиц, имеющих более или менее правильную форму параллелепипедов, т.е. частично сохранивших «память» о кристаллографических плоскостях исходного монокристалла кремния (рис. 2,б).

Обращает на себя внимание тот факт, что количество порошка, образующееся за один цикл электролиза, сравнительно слабо зависит от количества прошедшего электричества ( $Q$ ) или, соответственно,

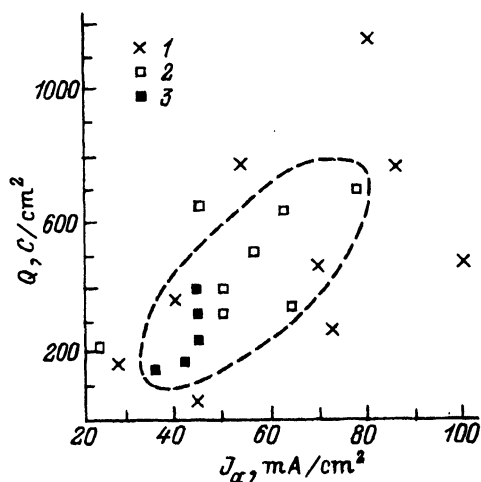


Рис. 1. Область образования порошкообразного ПК в координатах «плотность тока–количество электричества». Визуальная оценка интенсивности фотолюминесценции: 1 — слабая, 2 — хорошая, 3 — сильная.

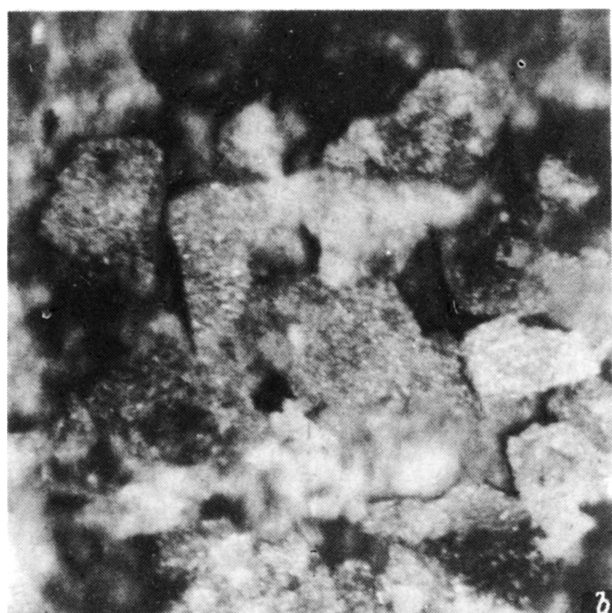
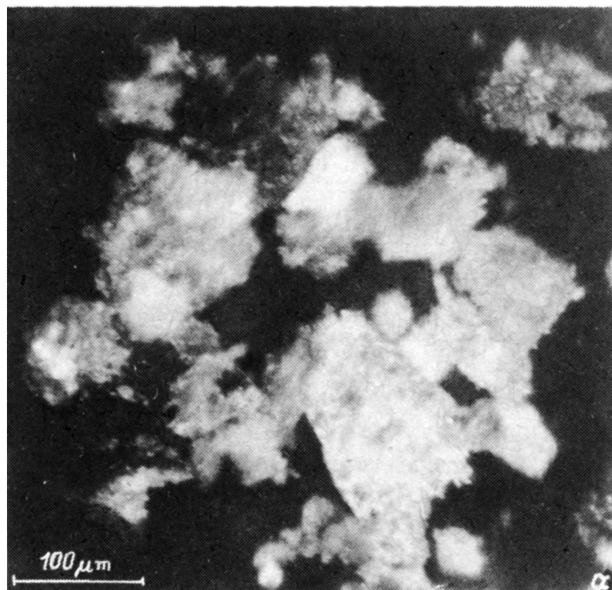


Рис. 2. Фотографии порошкообразного ПК.

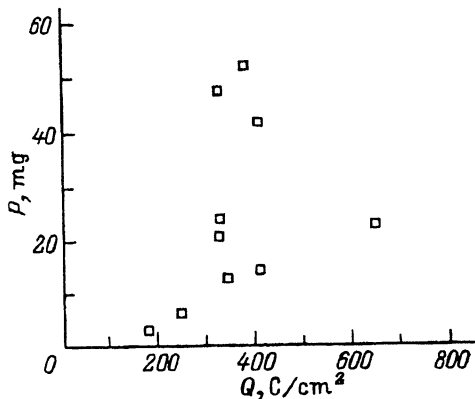


Рис. 3. Зависимость выхода порошкообразного ПК ( $P$ ) от количества прошедшего электричества  $Q$  при плотности тока  $J_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ .

от продолжительности электролиза. На рис. 3 представлены соответствующие экспериментальные данные, относящиеся к плотности тока  $J_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Если не рассматривать области малых ( $\sim 200$  Кл) и самых больших ( $> 600$  Кл) значений  $Q$ , то следует отметить весьма большой разброс значений выхода порошка — более чем в 10 раз.

Это явление мы связываем с таким трудно контролируемым фактором, как изменение состава электролита в процессе электролиза. Действительно, на обоих электродах происходит обильное газовыделение, что приводит к значительному обеднению электролита летучими компонентами — HF и этанолом (Et). Это обстоятельство предъявляет серьезные требования к корректированию состава электролита непосредственно в ходе электролиза.

По нашим наблюдениям, как выход порошка, так и характер образующегося продукта в большой степени зависит именно от состава электролита. Так, при пониженном содержании HF (HF:Et=1:5) на аноде образуется крупнокристаллический слой ПК, который самопроизвольно отслаивается от подложки после прохождения 300–400 Кл даже при небольших плотностях тока ( $J_a = 24 \text{ mA/cm}^2$ ), а на оголившейся поверхности подложки наблюдается электролитическое полирование кремния. Существенную роль играет и концентрация этанола. При недостаточном его содержании (HF:H<sub>2</sub>O:Et=1:1:1) выход порошка не превышает 5–10% от максимальных значений даже при оптимальной  $J_a = 45 \text{ mA/cm}^2$ . Напротив, в электролитах с большим содержанием этанола (HF:Et=1:1) выход порошкообразного ПК достигает своих максимальных значений.

Что касается таких специфических обстоятельств, как, например, роль материала и расположение контрэлектрода (катода), возникновение так называемых «краевых эффектов», связанных с неравномерным распределением плотности тока по площади анода и диффузионными ограничениями в электролите, то эти вопросы в настоящей работе не обсуждаются, так как они, по нашим наблюдениям, не выходят за рамки обычных электрохимических закономерностей.

## Фотолюминесцентные свойства порошкообразного пористого кремния

Исследовалась как стационарная, так и времяразрешенная фотолюминесценция (ФЛ) порошкообразного ПК. Для возбуждения ФЛ использовался непрерывный  $\text{Ag}^+$ -лазер ( $\lambda_{\text{ex}} = 4880 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{ex}} \sim 1 \text{ Вт/см}^2$ ), а также импульсный  $\text{N}_2$ -лазер ( $t = 10 \text{ нс}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 3370 \text{ \AA}$ ,  $I_{\text{ex}} \sim 102 \text{ Вт/см}^2$ ). Для измерения спектра ФЛ в непрерывном режиме использовалась система счета фотонов. Времяразрешенные спектры ФЛ измерялись с помощью стробоскопической системы регистрации с временным разрешением  $\sim 20 \text{ нс}$ . Измерения проводились при  $T = 300 \text{ К}$ .

Поскольку в ФЛ пленочных образцов ПК наблюдается сохранение линейной поляризации возбуждения [11,12], представляло интерес выяснить, сохраняется ли это свойство у порошкообразного ПК. Поляризационные свойства ФЛ измерялись по методике, описанной в [12]. Для проведения указанных измерений порошок ПК наносился на поверхность кварцевой или кремниевой пластины.

На рис. 4,а приведены времяразрешенные спектры ФЛ порошка ПК, полученного при оптимальных режимах с точки зрения интенсивности ФЛ. Видна спектрально-временная трансформация спектра ФЛ, ранее наблюдавшаяся в пленках ПК [13] и обусловленная наличием двух полос излучения ПК — A1 и A2, различающихся по временам затухания и по спектральному положению.

Фотолюминесценция порошка ПК, так же как и пленок ПК, отслеживает линейную поляризацию возбуждающего света. На рис. 4,б приведен спектральный ход степени линейной поляризации ФЛ порошка ПК при возбуждении ее линейно-поляризованным излучением  $\text{N}_2$ -лазера. Степень линейной поляризации  $\rho_L$  в максимуме лазерного импульса составляет  $\sim 12\%$  при  $\lambda_{pl} = 4500 \text{ \AA}$ . Хотя  $\rho_L$  в порошках ПК несколько ниже, чем в пленках [11,12], все же значения  $\rho_L$  довольно высоки, если принять во внимание большие энергетические потери.

На рис. 5 приведен спектр стационарной ФЛ порошкообразного ПК. Там же показан спектральный ход линейной поляризации ФЛ при возбуждении ее линейно-поляризованным светом  $\text{Ag}^+$ -лазера. Спектр ФЛ аналогичен наблюдаемому в пленках ПК. Степень линейной поляризации несколько ниже, чем в пленках, но также довольно высока и может достигать  $\sim 9\%$  при  $\lambda = 5200 \text{ \AA}$ . Эти результаты свидетельствуют о

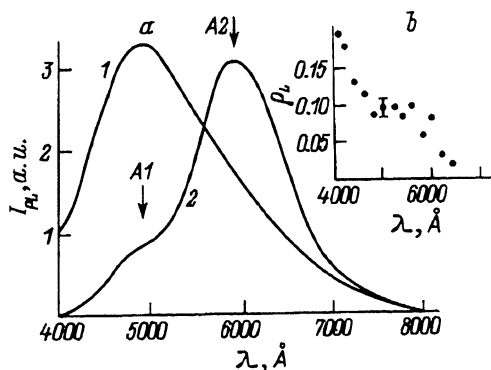


Рис. 4. а) — времяразрешенные спектры фотолюминесценции порошкообразного ПК, измеренные с различной задержкой момента регистрации ФЛ по отношению к максимуму импульса  $\text{N}_2$ -лазера: 1 — задержка 0 нс, 2 — 80 нс; б) — спектральная зависимость степени линейной поляризации  $\rho_L$  в максимуме лазерного импульса.

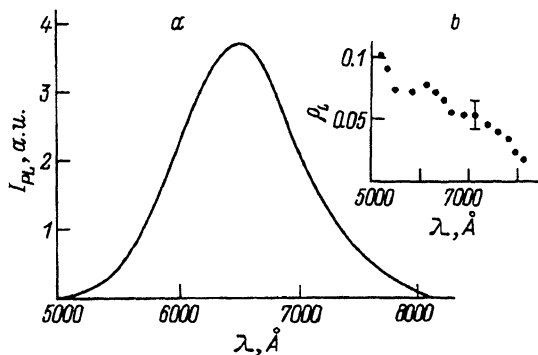


Рис. 5. а) — спектр ФЛ порошкообразного ПК при стационарном возбуждении  $\text{Ag}^+$ -лазером с  $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ ; б) — спектральная зависимость степени линейной поляризации стационарной ФЛ.

том, что полученный порошкообразный ПК близок по своим оптическим свойствам к пленкам ПК на кремниевой подложке.

### Выводы

Развиты представления об участии в процессе образования пористого кремния вторичной кристаллизации кремния, связанной в свою очередь с реакциями диспропорционирования дважды ионизованных атомов кремния. С учетом этих представлений разработана методика получения пористого кремния в порошкообразной форме.

Показана идентичность спектрально-временных характеристик фотолюминесценции порошков и пленок ПК, обусловленная одинаковой природой этой ФЛ. Как в пленках, так и в порошках присутствуют, по-видимому, кремниевые микрокристаллы, излучательная рекомбинация размерно-квантованных электронов и дырок в которых дает эффективную видимую ФЛ.

Наблюдаемое сохранение поляризации возбуждения в излучении порошка ПК мы связываем также, как и в случае пленок ПК, с наличием квазиодномерных микрокристаллов, обуславливающих линейную поляризацию ФЛ, и с анизотропией возбуждения таких микрокристаллов линейно-поляризованным светом. Последнее обстоятельство определяется хаотическим распределением микрокристаллов в объеме порошка или пленок ПК и свидетельствует в пользу участия в процессе образования ПК вторичной кристаллизации кремния.

Степень линейной поляризации ФЛ порошков ПК при возбуждении ее линейно-поляризованным светом может составлять  $\sim 10\%$ , что позволяет рассматривать этот материал как люминофор с памятью поляризационного состава возбуждающего излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3669) и ISF (грант NUR000).

### Список литературы

- [1] G.D. Sanders, Y.-Ch. Chang. Appl. Phys. Lett., **60**, 2525 (1992).
- [2] М.Е. Компан, И.Ю. Шибанов. ФТТ, **36**, 125 (1994).
- [3] S. Guha, G. Hendershot, D. Peeblis, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. Appl. Phys. Lett., **64**, 613 (1994).
- [4] T. Ito, T. Ohta, A. Hiraki. Lapan. J. Appl. Phys. (Lett.), **31**, L1 (1992).
- [5] P. Hlinomaz, O. Klima, A. Hospodkova, E. Hulicius, J. Oswald, E. Sipek, J. Kocka. Appl. Phys. Lett., **64**, 3118 (1994).



- [6] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992).
- [7] R.W. Fathauer, T. George, E.W. Jones, W.T. Pike, A. Ksendzov, R.P. Vasquez. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2350 (1992).
- [8] J.M. Perez, J. Villalobos, P. McNeill, J. Prasad, R. Cheek, J. Kelber, J.P. Estrera, P.D. Stevens, R. Glosser. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 563 (1992).
- [9] D.R. Turner. In: *The Electrochemistry of Semiconductors*, ed. by J. Holmes (Academic, London, 1962).
- [10] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1963 (1993).
- [11] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, Н.Н. Зиновьев, И.Д. Ярошецкий. *Письма ЖЭТФ*, **58**, 417 (1993).
- [12] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, И.Д. Ярошецкий. *ФТТ*, **35**, 2677 (1993).
- [13] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, В.Б. Шуман, И.Д. Ярошецкий. *Письма ЖЭТФ*, **56**, 242 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

## Preparation and investigation of porous silicon in the powdered form

*A.V. Andrianov, L.V. Belyakov, D.N. Goryachev, O.M. Sreseli,  
I.D. Yaroshetskiï*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

The electrolytic mechanism of porous silicon formation is considered with regard to the silicon secondary crystallization on the substrate surface. Based on these conceptions, the manufacturing of porous silicon powder is developed and luminescent properties of the powder are investigated.

---