

О механизме образования пористого кремния

© Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 апреля 2000 г. Принята к печати 24 апреля 2000 г.)

Предложен новый, рассматриваемый на качественном уровне, механизм зарождения и начальных стадий роста пор при образовании пористого кремния (*por-Si*). При этом основное внимание уделено реакции взаимного обмена зарядами между ионами Si^{2+} , образующимися при электролитическом или химическом окислении исходного кремния (реакции диспропорционирования). Предлагаемый механизм в значительной степени устраняет многие противоречия, присущие ранее предложенным схемам образования *por-Si*, и, в частности, объясняет особенности морфологии *por-Si*, получаемого в различных экспериментальных условиях. Значительное внимание уделено влиянию освещения в этих процессах.

Введение

Образование на поверхности монокристаллического кремния темной пленки при его электролитическом травлении в растворах HF впервые было описано в 1956 г. [1] и затем изучалось многими исследователями. Обзор таких работ имеется, например, в [2]. Интерес к изучению механизма образования этих пленок многократно усиливался после опубликования в 1990 г. работы Кэнема (Canham) [3], наблюдавшего интенсивную красно-оранжевую фотолюминесценцию таких пленок и объяснившего ее возникновение квантово-размерным эффектом в нанокристаллитах кремния. Он же предложил оригинальный механизм образования люминесцирующих пленок, получивших название пористого кремния (*por-Si*).

Согласно представлениям работы [3] и как это было ранее показано в [4], во время анодной обработки кремния в растворах HF происходит образование узких "каналов травления", уходящих в глубь кремниевого образца. В ходе дальнейшего травления не только увеличивается длина этих пор, но и сами поры постепенно расширяются до тех пор, пока разделяющие их тонкие стенки не будут частично разрушены. В результате на поверхности кремниевого образца остается множество остатков этих стенок в виде нитей, расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности или в направлении кристаллографических осей. Толщина таких нитей в большинстве своем не превышает единиц нанометров, что обуславливает возникновение в них ряда квантово-размерных эффектов, в частности увеличение ширины запрещенной зоны и, как следствие, возможность возбуждения фотолюминесценции в видимой области спектра.

В последующие годы под влиянием многих новых экспериментальных фактов взгляды Кэнема претерпели некоторые изменения. Тем не менее в основе большинства современных теорий образования *por-Si* по-прежнему лежит идея о вытравливании в кремнии нитевидных пор. При более детальном изучении этого процесса возникли, как минимум, две глобальные проблемы. Во-первых, нужно было понять причины образования на исходно однородной поверхности монокристаллического кремния участков более интенсивного травления, обус-

ловливающих зарождение пор. Во-вторых, требовалось объяснить преимущественное растворение кремния в глубь подложки, а не в стороны.

Что касается начального этапа порообразования, то исходно предполагалось, что зарождение пор связано с растравливанием имеющихся на поверхности монокристаллического кремния нарушений кристаллической структуры (выходов дислокаций, включений примесей и т.п.). При химическом или электролитическом травлении таких поверхностей на них легко образуются так называемые ямки травления. Однако известно, что пространственные масштабы этого явления (микрометры [5]) совершенно не сопоставимы с масштабами кремниевых фрагментов, образующихся при "выращивании" *por-Si* (единицы нанометров). Хорошо известно также, что *por-Si* достаточно легко образуется на кремнии как *p*-, так и *n*-типа проводимости с самыми разными уровнями легирования. Эти экспериментальные факты трудно увязать со структурными дефектами поверхности. Наконец, прямые наблюдения *in situ* методом сканирующей туннельной микроскопии показали, что питтинг на поверхности Si возникает на начальных стадиях электролиза независимо от расположения атомных дефектов [6].

В последнее время наметился ряд новых подходов к проблеме зарождения пор. Прежде всего это теоретические работы, показывающие возможную нестабильность плоской границы раздела полупроводник/электролит по отношению к малым возмущениям, возникающим в процессе электролиза. Предполагается, что оптимальная длина волны этих возмущений определяет собой порядок величины расстояний между порами [7,8]. Ряд авторов связывают начальный этап порообразования с выделением газообразного водорода при электролитическом растворении Si, который образуется при окислении соединений двухвалентного кремния ионами водорода [2].

Известны, однако, многочисленные методы получения *por-Si* с использованием не электролитического, а чисто химического травления кремния. Для этого в состав травителя наряду с HF вводится какой-либо сильный окислитель, например KNO_2 , HNO_3 и т.п. В этих условиях доокисление ионов Si^{2+} до Si^{4+} происходит уже не ионами водорода, а более сильными окислителями и, соответственно, без выделения водорода.

Число работ, посвященных второму этапу образования *por*-Si — росту пор в глубь кремниевой подложки — в настоящее время очень велико. Краткий обзор ранних работ на эту тему содержится в [2]. Во многих публикациях разрабатывается идея о "схлопывании" областей пространственного заряда при утоньшении стенок пор, т.е. об исчезновении в них свободных носителей заряда. Соответственно увеличивается электрическое сопротивление стенок пор, и именно поэтому процесс травления локализуется преимущественно на дне пор, приводя к их углублению. Следует, однако, заметить, что удвоенная ширина области пространственного заряда кремния обычно составляет величины порядка десятых долей микрометра [11], в то время как поперечный размер остатков стенок пор не должен превышать десятка нанометров.

Все сказанное свидетельствует о том, что рассматриваемая проблема все еще находится в процессе обсуждения, а существующие теории порообразования многообразны, сложны и противоречивы [7,12–14]. Очевидно также, что понимание механизмов образования *por*-Si невозможно без учета конкретных химических свойств кремния [9,10,12,15]. Об этом свидетельствуют, в частности, многочисленные попытки получения других пористых полупроводников, которые, однако, не дали пока реальных подтверждений того, что в их свойствах проявляются квантово-размерные эффекты [9,13,16].

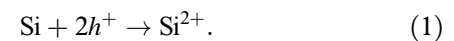
Если обратиться к ранним работам Тернера (Turner) и его последователей, изучавших механизмы образования *por*-Si [17–19], то нетрудно заметить, что авторы ставили во главу угла не столько полупроводниковые, сколько химические свойства кремния. Учитывалась неустойчивость образующихся при анодном окислении кремния ионов Si^{2+} и их последующее диспропорционирование (взаимный обмен электронами) с образованием вторичного кремния, преимущественно аморфного, и ионов Si^{4+} . Речь, таким образом, шла не только о вытравливании пор в объеме кремниевой подложки, но и о наращивании нового аморфного или мелкокристаллического слоя на ее поверхности. Тем не менее, в дальнейшем реакции диспропорционирования рассматривались только в качестве побочного процесса, поясняющего, например, причину нахождения в составе *por*-Si аморфной фазы [19] или защиту стенок пор от растравливания в стороны [2].

Детальный анализ известных из литературы и наших экспериментальных данных позволяет пересмотреть некоторые ранее сложившиеся представления о механизмах образования *por*-Si. Мы пришли к выводу, что в процессе образования нанокристаллического *por*-Si реакции диспропорционирования играют весьма существенную роль. Предлагается новый, рассматриваемый на качественном уровне, механизм начального роста пор при образовании *por*-Si, показана интенсификация реакций диспропорционирования при использовании освещения в процессе анодирования кремния. Предлагаемая модель позволяет устранить многие из отмеченных выше противоречий в существующих теориях.

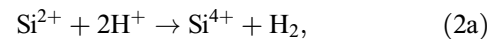
Химические процессы при образовании *por*-Si

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие на поверхности кремния при его электролитическом или химическом травлении, и прежде всего — возможность вторичной кристаллизации кремния в результате диспропорционирования ионов Si^{2+} .

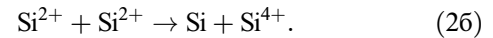
Как электролитическое, так и химическое травление кремния во многом аналогичны. Это многостадийные процессы, которые могут быть представлены большим количеством последовательных и параллельных реакций [20]. Основными являются две последовательно протекающие реакции. Первая из них непосредственно связана с переносом заряда через межфазную границу кремний/раствор и протекает с потреблением дырок h^+ . В ионной форме эта реакция может быть записана как



Образующиеся при этом ионы Si^{2+} малоустойчивы. Поэтому в дальнейшем они или окисляются, например, ионами водорода —



или участвуют в реакции диспропорционирования по схеме



В результате реакции (2б) образуется вторичный атомарный кремний в количестве, равном половине участвующих в этой реакции ионов кремния, а вторая его половина связывается присутствующими в растворе ионами F^- , образует прочные комплексные ионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и в таком виде переходит в раствор. Реально обе вторичные реакции (2a) и (2б) протекают параллельно. Доля каждой из них определяется конкретными условиями эксперимента.

Среди большого многообразия полупроводниковых материалов только кремнию присуща реакция диспропорционирования его ионов с их взаимным обменом электронами и превращением в нейтральный атом и ион с повышенной валентностью. И это является серьезным химическим фактором, выделяющим кремний из числа других полупроводников и способным обеспечить формирование пористого слоя. Наиболее близкий по свойствам германий также может растворяться с образованием двух- и четырехвалентных ионов. Однако соединения двухвалентного германия менее устойчивы, чем двухвалентного кремния, и возможная в принципе реакция их диспропорционирования полностью подавляется окислением ионов Ge^{2+} ионами водорода.

Зарождение и рост пор

Рассмотрим первую стадию (зарождение пор) при электролитическом, т.е. под действием внешнего источника тока, образовании *por*-Si. Непосредственно

после приложения к электролитической ячейке внешнего напряжения и в отсутствие поверхностных дефектов начинается равномерное (изотропное) растворение кремния в соответствии с реакцией (1) и накопление ионов Si^{2+} . Образование *por-Si* на этой начальной стадии отсутствует. Это так называемый инкубационный период, наблюдающийся в экспериментах [21].

Образующиеся по реакции (1) ионы Si^{2+} могут адсорбироваться поверхностью кремния в местах их образования или могут диффундировать в растворе в виде комплексных ионов $[\text{SiF}_4]^{2-}$ и адсорбироваться на некотором расстоянии от места их образования. Затем вступают в силу реакции (2а) и (2б). Реакция диспропорционирования требует, чтобы два иона Si^{2+} обменялись своими зарядами. Известно, что вероятность обмена зарядами между отдельными ионами или содержащими их молекулами значительно больше в случае адсорбции их на твердых проводящих поверхностях, нежели в случае, когда они находятся в растворе. Это связано с тем, что в первом случае благодаря наличию свободных носителей в твердой фазе возможен прямой обмен зарядами между частицами, расположенными достаточно далеко друг от друга. В растворе же необходимо предварительное непосредственное сближение частиц и, кроме того, преодоление потенциальных барьеров, связанных с деформацией или удалением окружающих частицы сольватных оболочек.

Таким образом, диспропорционированию подвергаются ионы, адсорбированные поверхностью кремния. Вторичные нейтральные атомы кремния, образующиеся по реакции (2б), также изначально оказываются адсорбированными поверхностью кремниевой подложки. При этом на поверхности кремния образуются своеобразные начальные дефекты — "лишние" поверхностные атомы кремния.

Оценим концентрацию этих новых атомов кремния на конкретном примере. Пусть плотность тока равна 10 mA/cm^2 . Это характерная величина тока при изготовлении *por-Si*. При 100%-ом выходе по току на 1 cm^2 поверхности в секунду образуется $\sim 3 \cdot 10^{16}$ ионов Si^{2+} . Если принять, что только 1% образовавшихся ионов Si^{2+} распадается затем по реакции (2б), то это соответствует образованию $\sim 10^{14}$ нейтральных атомов кремния. Напомним, что поверхностная концентрация атомов Si в кристаллической решетке составляет величину порядка $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Таким образом, концентрация атомов, повторно кристаллизующихся в течение одной секунды на поверхности кремниевой подложки, сопоставима или превышает поверхностную концентрацию "материнской" решетки. В этих условиях вновь образующиеся атомы кремния не имеют реальной возможности равномерно достраивать кристаллическую решетку исходного кремния. Более вероятным становится хаотическое распределение вторичных атомов кремния по поверхности подложки, в том числе, с образованием агрегатов, состоящих из нескольких атомов вторичного кремния.

Эти новообразования могут снова растворяться в соответствии с реакцией (1). Однако в результате квантово-размерного расширения запрещенной зоны их электрическое сопротивление может оказаться много больше, чем сопротивление исходного кремния, что увеличивает устойчивость кремниевых агрегатов к растворению. Таким образом, на поверхности кремния возникают статистически распределенные островки с повышенной устойчивостью к растворению (поверхностные нанокристаллиты). Тем самым обеспечивается первая стадия образования пористого кремния — возникновение поверхностных неоднородностей квантово-размерного масштаба.

В дальнейшем кремний будет растворяться преимущественно в промежутках между нанокристаллическими агрегатами, т.е. начнется образование и углубление пор. Одновременно с образованием пор продолжается нарастание вторичного кремния на всей поверхности *por-Si*, в том числе на стенках пор. Его высокое удельное сопротивление наряду с квантово-размерными эффектами в тонких стенках пор обеспечивает повышенную устойчивость стенок пор к растворению и способствует росту крупных пор в глубь подложки [3]. Осаждение вторичного кремния на стенках пор также происходит в виде отдельных разрозненных агрегатов, что позволяет образовываться мелким боковым ответвлениям пор.

Таким образом, согласно нашим представлениям, в *por-Si* образуются две системы пор: крупные "магистральные" поры микрометровой ширины, идущие в глубь подложки на десятки микрометров и хорошо видимые в оптические микроскопы, и значительно более короткие "нанопоры", ответвляющиеся от крупных пор. Такой характер пористой структуры обеспечивает транспорт исходных реагентов и продуктов химических реакций по всем объемам *por-Si* и хорошо соответствует микроскопическим исследованиям поверхности *por-Si* [11]. Косвенным подтверждением возможности образования вторичных кремниевых агрегатов с кристаллической структурой (нанокристаллитов) является получение люминесцирующих в видимой области спектра пористых слоев на подложках из аморфного кремния [23].

Роль света в реакциях диспропорционирования

Многочисленные эксперименты показывают, что вклад реакции диспропорционирования в образование пористого кремния усиливается под действием освещения [24].

Получение пористого слоя на подложках *n-Si* практически всегда осуществляется при освещении. Основная задача света в этом случае — обеспечить достаточную концентрацию дырок на границе кремния с электролитом. Образующийся *por-Si* состоит из двух слоев — верхнего нанокристаллического, характеризующегося интенсивной видимой фотолюминесценцией, и нижнего, на границе с подложкой, макрокристаллического [11,25]. Толщины обоих слоев зависят от параметров подложки

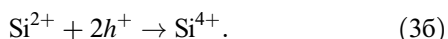
и увеличиваются с увеличением времени анодирования (количества прошедшего электричества). Предполагается, что по мере образования нанокристаллического слоя падающий свет (точнее, его коротковолновая часть) поглощается в нем, и макрокристаллический слой растет в отсутствие освещения (или при слабой подсветке) [25]. Между двумя слоями наблюдается резкая граница. Следует обратить внимание, что на подложках n^+ -типа проводимости без освещения, несмотря на достаточную приповерхностную концентрацию дырок, как правило, образуется только макрокристаллический слой, не обладающий видимой фотолюминесценцией.

Известно, что подсветка при получении *por*-Si на подложках *p*-Si, не влияя практически на электрические параметры процесса (на напряжение и плотность тока в ячейке), существенно изменяет структуру образующегося слоя *por*-Si. Слой становится более светлым, его поверхность — рыхлой и матовой, а фотолюминесценция слоя, полученного при освещении, оказывается сдвинутой в коротковолновую область и характеризуется значительно большей интенсивностью, чем фотолюминесценция слоев, полученных в темноте [24]. На сколе таких образцов также четко видны два слоя с резкой границей между ними, причем верхний слой оказывается более светлым и однородным.

Рассмотрим подробнее реакцию (26) и влияние света на ее кинетику. Как уже отмечалось выше, эта реакция проходит с участием твердой фазы — кремниевой подложки или пористого слоя. В ионной форме ее можно записать как состоящую из двух сопряженных реакций переноса зарядов через межфазную границу Si/Si²⁺:



и



Результирующая скорость реакции (26) определяется скоростью протекания более медленной из этих двух реакций.

Влияние освещения на скорость реакции (26) можно понять исходя из предположения, что реакция (3a) протекает через зону проводимости, в то время как реакция (36) — через валентную зону. Такое предположение оправдывается тем, что эти две реакции относятся к различным электрохимическим системам (соответственно Si²⁺/Si и Si⁴⁺/Si²⁺) и обладают различными электрохимическими потенциалами в растворе. Последние, как известно, являются своеобразными аналогами уровней Ферми в полупроводнике, и именно их положение относительно зонной диаграммы полупроводника определяет характер межфазного переноса зарядов. На кинетику реакций в этом случае влияют параметры полупроводника: концентрация основных и неосновных носителей заряда, их подвижность, скорость поверхностной рекомбинации. Поэтому освещение, увеличивая концентрацию неосновных носителей заряда в случае подложек как *n*-, так и *p*-типа проводимости, интенсифицирует реакцию диспропорционирования (26) в ущерб

реакции (2a). Соответственно изменяется структура и люминесцентные свойства *por*-Si. На поверхности *por*-Si образуется мелкокристаллический слой с эффективной фотолюминесценцией.

Заключение

Предлагается механизм зарождения и начальной стадии роста пор при образовании пористого кремния (*por*-Si). Ведущую роль при этом играет реакция взаимного обмена зарядами ионов Si²⁺ (реакция диспропорционирования). Ионы Si²⁺ образуются на первой стадии электролитического или так называемого "химического" способов получения *por*-Si. В результате диспропорционирования появляются вторичные нейтральные атомы кремния и ионы Si⁴⁺. С учетом этого процесса дается объяснение ряда спорных и неясных моментов в механизме образования *por*-Si:

- большая концентрация центров зарождения пор, слабо зависящая от типа проводимости, степени легирования и плотности дефектов в исходной кремниевой матрице;

- образование двух типов пор, обладающих микрометровой и нанометровой толщиной и различной длиной;

- влияние света на морфологию образующегося *por*-Si и, в частности, образование двухслойной структуры *por*-Si при использовании освещения в процессе анодирования кремниевых подложек обоих типов проводимости.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Министерства науки Российской Федерации "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 99-1107 и 97-1035).

Список литературы

- [1] A. Uhler. *Bell. Syst. Tech. J.*, **35**, 333 (1956).
- [2] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**, R1 (1992).
- [3] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1991).
- [4] M.J.J. Theunissen. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 351 (1972).
- [5] *Кремний*, сб. под ред. Д.А. Петрова (М., ИЛ, 1960).
- [6] P. Allongue, V. Costa-Keiling, H. Gerischer. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1009 (1993).
- [7] Y. Kang, J. Jorne. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2258 (1993).
- [8] A. Valance. *Phys. Rev. B*, **52**, 8323 (1995); *Phys. Rev. B*, **55**, 9706 (1997).
- [9] P. Allongue, C.H. de Villeneuve, L. Pinsard, M.C. Bernard. *J. Appl. Phys.*, **67**, 941 (1995).
- [10] J.E. Peou, C.H. de Villeneuve, F. Boutry-Forveille, C. Levy-Klement, P. Allongue. In: *Pits and Pores: Formation, Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials*, ed. by P. Schmuki and al. [*Electrochem. Soc. Proc.* (Pennington, USA, 1997) v. 97-7, p. 83].
- [11] C. Levy-Clement, A. Logoubi, M. Tomkiewicz. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 958 (1994).
- [12] E.S. Kooij, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly. In: *Pits and Pores: Formation Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials*, ed. by P. Schmuki et al. [*Electrochem. Soc. Proc.* (Pennington, USA, 1997) v. 97-7, p. 70].

- [13] A.G. Cullis, L.T. Canham, D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [14] P.M. Faushet. In: *Pits and Pores: Formation Properties, and Significance for Advanced Luminescent Materials*, ed. by P. Schmuki et al. [*Electrochem. Soc. Proc.* (Pennington, USA, 1997) v. 97-7, p. 27].
- [15] O. Teschke, M.S. dos Santos, M.U. Kleinke, D.M. Soares, D.S. Galvao. *J. Appl. Phys.*, **78**, 590 (1995).
- [16] Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. *ФТП*, **31**, 1383 (1997) [*Semiconductors*, **31**, 1192 (1997)].
- [17] D.R. Turner. In: *The Electrochemistry of Semiconductors*, ed. by P.J. Holms (Academic, London, 1962).
- [18] R. Memming, G. Schwandt. *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).
- [19] L.M. Peter, D.J. Blackwood, S. Pons. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 308 (1989).
- [20] J. Eddowes. *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 297 (1990).
- [21] D. Brumhead, L.T. Canham, D.M. Seekings, P.J. Tufon. *Electrochem. Acta*, **38**, 191 (1993).
- [22] F. Kozlowski, W. Lang. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5401 (1992).
- [23] R.B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, I. Solomon. *Thin Sol. Films*, **297**, 5 (1997).
- [24] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1961 (1993) [*Semiconductors*, **27**, 1078 (1993)].
- [25] P. Steiner, F. Kozlovski, W. Lang. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **14**, 317 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

On the mechanism of the porous silicon formation

D.N. Goryachev, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli

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

Abstract A new qualitative mechanism of the pore nucleation and of initial stages of porous silicon growth is proposed. The major attention is given to the charge exchange between Si^{2+} ions generated during electrochemical or chemical Si oxidation (the disproportionation reaction). Such a mechanism significantly eliminates contradictions characteristic of earlier proposed schemes for the porous Si growth. Morphology features of porous Si obtained under various experimental conditions are being interpreted. More emphasis is placed on the role of the light in these processes.