

05;06;12

Механизм водного дотравливания пористого кремния *n*-типа проводимости в электрическом поле

© Б.М. Костишко, Ю.С. Нагорнов

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия
e-mail: Kost@sv.uven.ru

(Поступило в Редакцию 11 октября 2000 г.)

Приведены результаты исследования процесса водного дотравливания пористого кремния во внешнем электрическом поле. Показано, что наложение электрического поля независимо от его ориентации и величины приводит к уменьшению скорости дотравливания. Обнаружено, что при ориентации вектора напряженности электрического поля от поверхности пористого слоя к объему образца происходит резкое изменение электродного потенциала в системе кремний–электролит, а при превышении $E > 6 \text{ kV/cm}$ изменения становятся периодическими. Экспериментальные данные подтверждают существование циклического тока в системе монокремний–электролит–квантовые нити.

Введение

В настоящее время существует несколько направлений в микроэлектронике, в которых пористый кремний (*por-Si*) выступает в качестве объекта исследования. Изначально изучение свойств *por-Si* велось с целью применения материала как изолятора, получение которого технологически совместимо с производством интегральных микросхем [1]. Затем в связи с открытием Кэнхэмом [2] в 1990 г. фотолюминесценции *por-Si* в видимом диапазоне оптического спектра интерес многих исследователей стал направлен на изучение люминесцентных свойств этого перспективного материала, а также на выяснение роли квантоворазмерного эффекта в механизме люминесценции.

В последнее десятилетие с развитием молекулярной и нанoeлектроники вырос интерес к процессам самоорганизации в полупроводниках. Данное явление возможно наблюдать и при формировании пористого кремния. Так, в ходе анодного травления кремния при определенных условиях происходит образование кольцевых и радиальных структур на поверхности за счет шунтирующих токов [3]. Процесс водного дотравливания (ВД) пористого кремния, заключающийся в упорядоченном росте пор при погружении образца *por-Si* в водную среду, также можно отнести к явлениям самоорганизации [4]. Вероятно, из-за того, что рост пористого слоя в процессе ВД трудно контролировать, механизм водного дотравливания оказался малоизученным, а объясняющие его теоретические модели до сих пор не подвергались всесторонней экспериментальной проверке [5,6].

Для реализации процесса формирования пористого слоя при анодном травлении кремния необходимо несколько условий: пропускание через образец тока величиной от единиц до нескольких десятков mA/cm^2 , наличие травителя, содержащего молекулы HF, и в случае кремния *n*-типа внешняя подсветка для генерации дырок в области травления. Во время водного дотравливания,

несмотря на отсутствие всех перечисленных условий, происходит дальнейшее образование пористого слоя. Причем по порядку величины скорости роста пор при ВД и анодном травлении с плотностью тока $5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ совпадают.

Авторами работы [4] было дано теоретическое обоснование процесса ВД, где основными моментами явились следующие предположения: наличие остаточных ионов HF только на остриях пор и дырок со стороны монокремния, что обеспечивает электрическое поле, необходимое для травления, и наиболее интересное, на наш взгляд, предположение о существовании циклических токов внутри образца *por-Si*. Именно эти аспекты и явились предметом рассмотрения и критического анализа в данной работе. Использование внешнего электрического поля обусловлено тем, что оно предположительно должно оказывать влияние на токи зарядов в образце *por-Si* и, следовательно, изменять величину скорости водного дотравливания.

Таким образом, данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому обоснованию механизма водного дотравливания пористого кремния *n*-типа проводимости во внешнем электрическом поле различной ориентации и величины.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы *por-Si*, созданные на основе пластин монокристаллического кремния (*c-Si*), легированных фосфором, с удельным сопротивлением $2.4 \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией (100). Пористый кремний формировался по стандартной технологии 40-минутным электрохимическим травлением в электролите, содержащем Hf и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в объемном соотношении 1 : 1, при плотности тока 15 mA/cm^2 и подсветке галогенной лампой.

Для измерений скорости водного дотравливания в электрическом поле была собрана установка, предста-

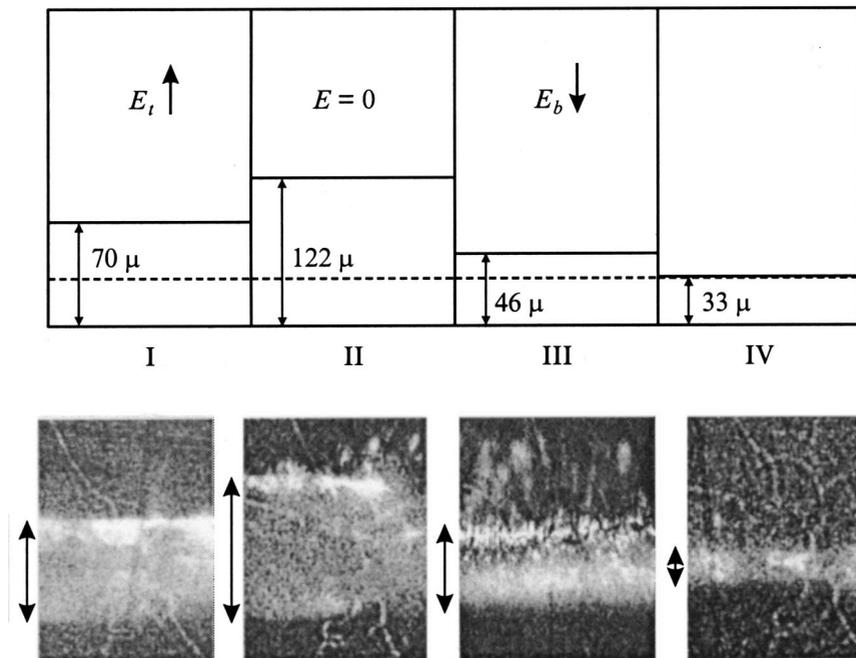


Рис. 1. Схема с указанием размеров пористого слоя и образцы пористого кремния в зависимости от условий водного дотравливания во внешнем электрическом поле. *I* — E_t , *II* — $E = 0$, *III* — E_b , *IV* — тестовый образец, оставшийся на воздухе. Напряженность поля $E = 5 \text{ kV/cm}$, время ВД 5 h. Стрелками на фотографиях отмечены границы пористого слоя.

вляющая собой плоский конденсатор, подсоединенный к высоковольтному источнику питания. Сразу после окончания электрохимического травления образец *por-Si* проходил скрайбирование. Затем одна его часть *IV* (рис. 1) в качестве тестовой оставалась на воздухе, часть *II* помещалась в дистиллированную воду без электрического поля, фрагменты *I* и *III* — в тонкую кювету с водой между пластинами конденсатора. Верхняя пластина была непрозрачной для того, чтобы исключить фотогенерацию неосновных носителей во фрагментах *I* и *III*, а сами фрагменты размещались так, чтобы вектор напряженности электрического поля у этих образцов имел противоположную ориентацию. Для образца *I* поле было направлено из объема к поверхности пористого слоя (обозначим это направление условно как E_t), а для образца *III* — наоборот (E_b).

Напряженность поля в эксперименте достигала значений 10 kV/cm . Водное дотравливание проводилось в течение 4–8 h, после этого образцы высушивались, и при помощи интерферометра МИИ-4 измерялась толщина пористого слоя каждого фрагмента.

Измерение электродного потенциала U_{el} пористого кремния проводилось следующим образом. К пористой части образца при помощи GaIn-пасты подсоединялся электрод, изолированный от воды парафином. Свинцовый электрод сравнения помещался непосредственно в воду. Оба электрода подсоединялись к вольтметру, показания которого через автоматическую систему считывания поступали на компьютер.

Спектры фотолуминесценции фиксировались при комнатной температуре на спектрометре ДФС-52. Возбуждение осуществлялось на длине волны 360 nm при помощи лампы ДКсШ-150. Для предотвращения термических эффектов на поверхности исследуемых образцов интенсивность облучения не превышала $P = 70 \text{ W/cm}^2$.

Химический состав поверхности образцов контролировался при помощи оже-спектрометра ОИОС-10-005, имеющего электроанализатор с разрешением $\Delta E/E = 0.4\%$, при следующих режимах: остаточное давление в аналитической камере $p = 10^{-7} \text{ Pa}$, энергия первичных электронов 3 keV , ток электронов в пучке $j = 0.5 \mu\text{A}$, напряжение модуляции $U_m = 2 \text{ V}$.

Ионно-плазменное травление проводилось в вакуумной установке ВУП-5. Давление аргона и остаточного кислорода в камере поддерживалось равным $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$, напряжение и ток разряда плазмы составляли 2.5 kV и 25 mA соответственно, нагрев образца при этом не превышал 5°C .

Результаты и обсуждение

Результаты измерений толщин пористых слоев, образовавшихся при водном дотравливании в электрическом поле и характеризующих скорость данного процесса, представлены на рис. 1 (для сравнения приведено значение толщины исходного *por-Si*). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что внешнее электрическое поле независимо от его ориентации уменьшает

скорость дотравливания. Причем для полей с противоположной ориентацией E_t и E_b уменьшение скорости ВД различно, что говорит о неоднозначном влиянии электрического поля на процессы, происходящие при водном дотравливании.

Так как водное дотравливание суть продолжающейся в воде электрохимической реакции растворения кремния, его скорость пропорциональна току положительных носителей заряда через границу кремний–электролит на остриях пор [1]. Поэтому тот факт, что для E_t и для E_b происходит уменьшение толщины дотравленного слоя, может быть обусловлен изменением циклических токов, предположение о существовании которых было сделано в работе [4]. С другой стороны, внешнее электрическое поле при достижении критических значений способно менять тип химических реакций в системе кремний–электролит [7]. С целью конкретизации механизмов, ответственных за формирование *por-Si* при водном дотравливании, были проведены исследования полевых зависимостей электродного потенциала пористого кремния.

Измерения U_{el} показали, что в отсутствие электрического поля и при ориентации напряженности внешнего поля из объема образца к поверхности пористого слоя ($E_t = 0-10 \text{ kV/cm}$) электродный потенциал в процессе водного дотравливания существенно не изменялся. Однако при изменении полярности поля и плавном увеличении напряженности электрического поля E_b наблюдалось скачкообразное увеличение электродного потенциала (рис. 2) с последующим (за время $\tau \approx 20 \text{ s}$) спадом до исходного значения. Дополнительное увеличение напряженности поля характеризовалось появлением еще одного резкого изменения U_{el} . При превышении $E_b = 6 \text{ kV/cm}$ изменения U_{el} переставали быть

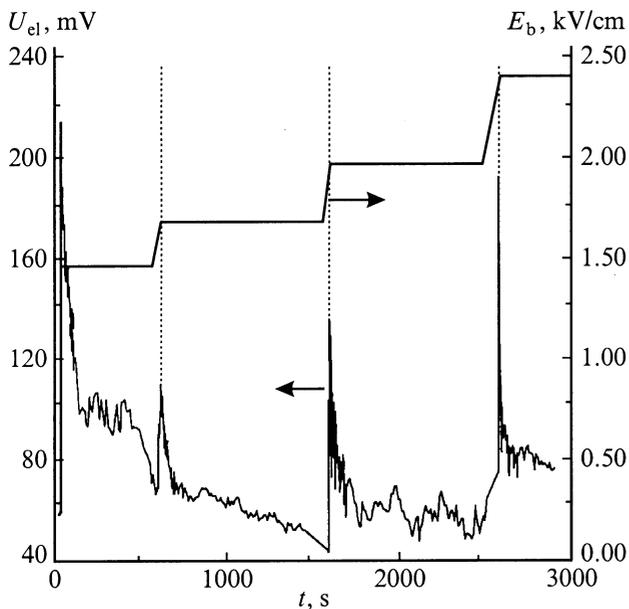


Рис. 2. Изменение электродного потенциала *por-Si* в процессе ВД во внешнем электрическом поле с $E_b < 2.5 \text{ kV/cm}$.

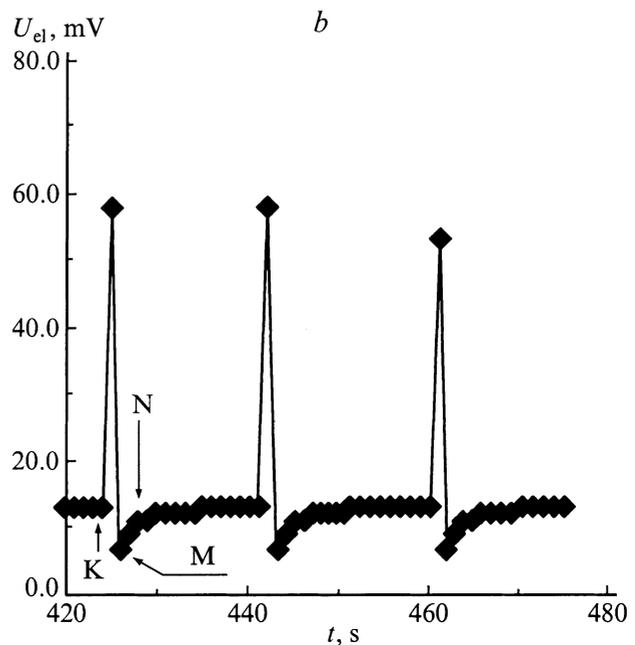
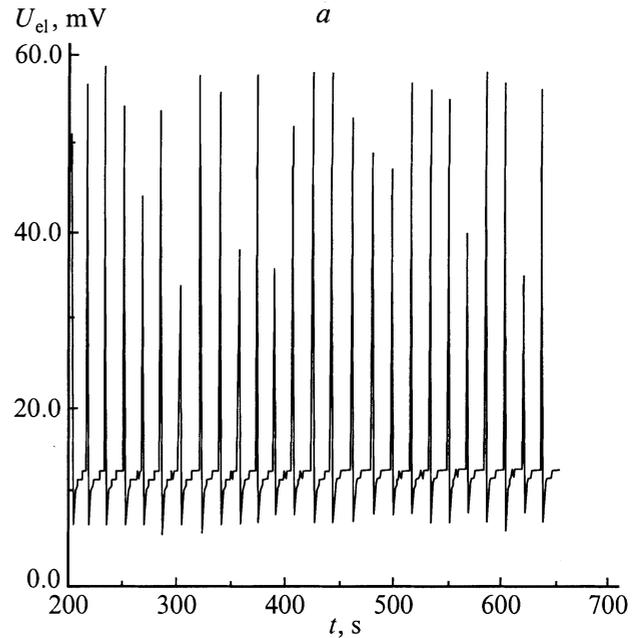


Рис. 3. То же, что на рис. 2, при $E_b = 10 \text{ kV/cm}$ (a) и фрагмент в увеличенном масштабе (b).

однократными и начинали повторяться периодически (для $E_b = 10 \text{ kV/cm}$ период составлял $T = 16-17 \text{ s}$; рис. 3, a, b).

Отметим характерные особенности периодических изменений электродного потенциала, наблюдаемых при больших напряженностях поля: и возрастание, и спад U_{el} происходили за времена, не превышающие 1 s (участки *K-L* и *L-M* на рис. 3, b); после возрастания величина U_{el} спадала не до первоначального уровня, а ниже, и с течением времени ($\tau \approx 4 \text{ s}$) увеличивалась до начального значения (участок *M-N* на рис. 3, b); амплитуда скач-

кообразного изменения электродного потенциала была приблизительно одинаковой (рис. 3, *b*). Наблюдаемые отклонения от максимальной величины обусловлены, по-видимому, дискретностью записи быстроизменяющегося потенциала U_{el} .

При измерении скорости водного дотравливания (рис. 1) напряженность внешнего поля ($E = 5 \text{ kV/cm}$) была выбрана из условия неизменности U_{el} . Поэтому уменьшение скорости ВД может быть связано только с изменением распределения и величины подвижного заряда и, следовательно, уменьшением тока носителей через границу раздела кремний–электролит.

Для объяснения полученных данных проанализируем процессы, протекающие во время водного дотравливания. По литературным данным [4], сразу после электрохимического травления в пористом слое могут существовать два встроенных электрических поля. Первое образуется вблизи острий пор (рис. 4, область *A*) дырками со стороны *c*-Si и ионами F^- в остатках электролита. Как показали наши исследования, водное дотравливание не наблюдается на образцах, находившихся длительное время на воздухе или подвергшихся термовакуумному отжигу. Данный экспериментальный факт является подтверждением существования в остриях пор электрического поля, которое исчезает за счет постепенной компенсации зарядов.

Второе встроенное поле появляется в квантовых нитях в процессе формирования *por*-Si. Его существование обусловлено растравливанием образца в электролите, которое сопровождается постепенным уменьшением размеров кристаллитов кремния. Растравливание продолжается до момента, пока не произойдет полного перекрытия областей, обедненных носителями заряда [1]. Чем ближе кристаллиты к поверхности образца, тем больше для них время растравливания и, следовательно, меньше размеры. Вблизи поверхности *por*-Si нанокристаллиты имеют размеры меньше 120 nm, и вследствие квантово-размерного эффекта в такой системе происходит неоднородное уширение запрещенной зоны E_g . Величина E_g плавно меняется с удалением от поверхности и ближе к *c*-Si приближается к значению, характерному для монокремния (1.1 eV) [4]. В такой варизонной структуре появляется встроенное в квантовые нити электрическое поле, которое ускоряет положительные носители заряда из квантовых нитей в объем монокремния (рис. 4, область *C*). Важным моментом для анализа приведенных в данной работе экспериментальных результатов является то, что водное дотравливание проводилось на образцах *por*-Si *n*-типа проводимости и, значит, область пространственного заряда (ОПЗ) образовывалась подвижными неосновными носителями — дырками.

На рис. 5 представлены оже-спектры исходного пористого кремния (кривая 1), образца, прошедшего водное дотравливание (кривая 2) и образца, подвергнутого ионно-плазменному травлению (10 min) в аргоно-кислородной атмосфере (кривая 3). Как видно, во время

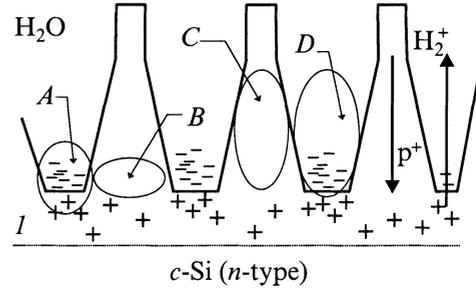


Рис. 4. Иллюстрация к модели водного дотравливания. Области *A* — острие пор, *B* — подножие квантовой нити, *C* — область диффузии дырок в квантовой нити, *D* — объем пор, *I* — ОПЗ.

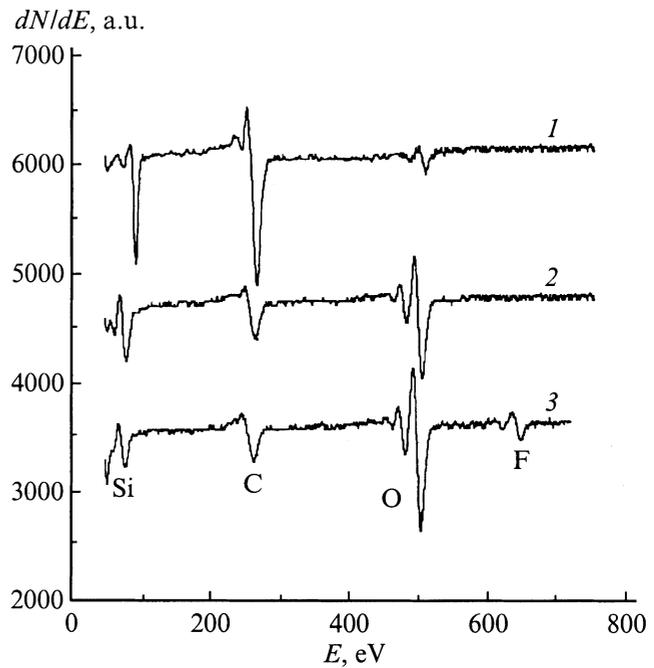


Рис. 5. Оже-спектры.

ВД происходит окисление квантовых нитей, что подтверждается сдвигом *LVV* оже-пика кремния с $E = 91 \text{ eV}$ для исходного пористого кремния в область $E = 75 \text{ eV}$, характерного для окисленного кремния. Кроме этого, после водного дотравливания наблюдается коротковолновый сдвиг (приблизительно на 0.3 eV) максимума спектра фотолюминесценции (рис. 6), что можно объяснить уменьшением размеров кремниевых квантовых нитей за счет образования оксидной оболочки [8]. В соответствии с расчетами работы [9] средний размер кристаллитов в этом случае уменьшается на 1.0 nm.

По данным оже-спектроскопии, пик фтора для поверхности исходного пористого слоя не наблюдался (рис. 5, кривая 1) и, следовательно, концентрация атомов фтора в этом случае не превышала 0.05 at%. С целью определения наличия F в объеме пор проводилось ионно-плазменное травление. Как показали исследова-

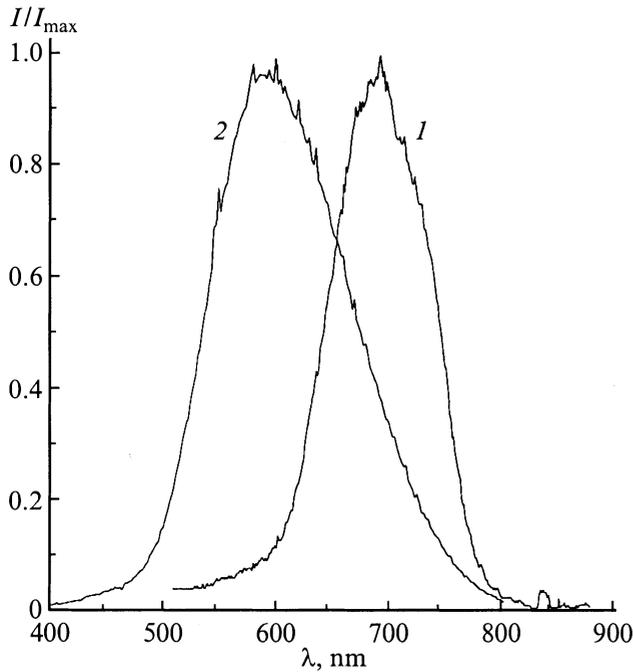
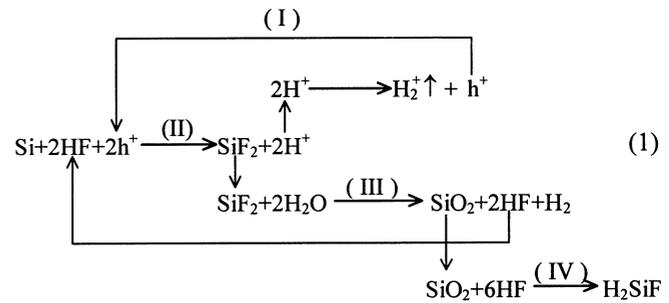


Рис. 6. Нормированные спектры фотолуминесценции свежеприготовленного образца (1) и образца, прошедшего водное дотравливание в течение двух суток (2).

ния, в процессе ионно-плазменного травления в аргоно-кислородной смеси происходит окисление и одновременно фторирование поверхности квантовых нитей (рис. 5, кривая 3). Полученные при помощи эталонирования факторы элементной чувствительности для окисленного кремния $\text{Si}(\text{ox})$, кислорода и углерода [10], а также справочные данные по элементной чувствительности фтора [11] позволили определить соотношение концентраций фтора и окисленного кремния $n_{\text{F}}/n_{\text{Si}(\text{ox})} = 0.6$. По нашему мнению, фторирование поверхности *por*-Si в процессе ионно-плазменной обработки происходит в результате следующего комплекса реакций: окисление молекул HF присутствующими в плазме радикалами кислорода, образование оборванных связей на поверхности пор за счет облучения ионами Ag^+ и, наконец, присоединение к этим связям радикалов фтора. Данная реакция может протекать только до тех пор, пока не исчерпан источник фтора в объеме *por*-Si. В нашем случае это происходило за времена порядка 10–13 min, так как затем, по данным электронной оже-спектроскопии, концентрация атомов F на поверхности пористого кремния постоянно уменьшалась. Таким образом, полученные результаты подтверждают наличие фтора в объеме пористого слоя вблизи остриев пор в достаточном количестве для поддержания реакции растворения кремния в процессе водного дотравливания.

Химическая реакция растворения кремния (II), входящая основной частью в уравнение (1), известна уже давно [1]. Но в процессе водного дотравливания протекать она будет только на остриях пор в области A (рис. 4)

и только в том случае, если там будет существовать электрическое поле, обусловленное ионами F^-



и дырками в монокремнии.

В соответствии с (1) водное дотравливание сопровождается образованием гипохлорида кремния, в результате чего происходит уменьшение количества остаточного фтора. Кроме этого, имеет место отвод положительного заряда вместе с ионами H_2^+ (рис. 4, область D), что приводит к уменьшению количества дырок в область пространственного заряда в *c*-Si и, как следствие, прекращению реакции растворения. Поэтому обязательным условием протекания реакции водного дотравливания является постоянное возобновление HF и дырок в ОПЗ, для чего в свою очередь необходимо существование реакции (III) и циклического тока (I) в уравнении (1).

Для объяснения наблюдаемых в данной работе эффектов наиболее важным, на наш взгляд, является влияние внешнего электрического поля на циклический ток дырок в системе *por*-Si-электролит, существование которого обеспечивается несколькими процессами. Первый из них заключается в том, что молекулы газа H_2^+ , являющиеся продуктом реакции II уравнения (1), поднимаются к поверхности воды (область D на рис. 4). Одновременно с этим положительный заряд в результате туннелирования постепенно переходит с молекул H_2^+ на квантовые нити, а затем увлекается встроенным полем к объему *c*-Si (область C на рис. 4). Учтем также, что, по данным работы [12], объем квантовых нитей в *por*-Si среднего уровня пористости обеднен основными подвижными носителями и, следовательно, рекомбинационными процессами в этих областях можно пренебречь. Тем самым потоки положительного заряда от остриев пор к поверхности образца и обратно практически уравниваются и поддерживают систему в квазиравновесном состоянии процесса водного дотравливания.

В рассматриваемой модели не учитывается возобновление дырок в ОПЗ за счет тепловой генерации и за счет обратного тока насыщения в системе пористый кремний-электролит. Действительно, оценку потока термически сгенерированных дырок можно провести по формуле

$$j_{\text{gen}} = (n_i \cdot x_d) / \tau_{\text{gen}}, \quad (2)$$

где n_i — собственная концентрация носителей в Si, x_d — ширина ОПЗ, τ_{gen} — характерное время генерации носителей в ОПЗ.

При значениях $x_d \approx 1.6 \mu$ [13], $\tau_{\text{gen}} \approx 10^{-5} \text{ s}$ [14,15] получим поток $j_{\text{gen}} \approx 1.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Сравним этот поток с плотностью тока дырок, протекающего через острия пор в результате водного дотравливания в отсутствие внешнего электрического поля. Исходя из того, что на каждый растворенный атом кремния необходимо две дырки [7], экспериментально наблюдаемая скорость водного дотравливания 5 nm/s при поддержании пористости образцов $\eta = 52\%$ должна быть обеспечена следующим потоком дырок из ОПЗ:

$$j_p = (2\eta\rho_{\text{Si}}h)/(tm_{\text{Si}}^a), \quad (3)$$

где h — глубина дотравленного слоя, t — время дотравливания, ρ_{Si} — плотность *c*-Si, m_{Si}^a — атомная масса кремния.

Оценка, проведенная при помощи (3), дает следующее значение потока дырок $j_p \approx 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Таким образом, очевидно, что для *por*-Si *n*-типа проводимости током, обусловленным тепловой генерацией, можно пренебречь.

Как известно, скорость травления определяется током, протекающим через границу раздела Si-раствор [1],

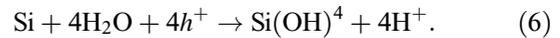
$$I = \text{const } n_{\text{HF}}^2 p_0^2 \exp(\beta V_H / V_T) \exp(V_S / V_T), \quad (4)$$

где n_{HF} , p_0 — концентрации молекул HF в электролите и дырок в *c*-Si соответственно, β — коэффициент симметрии, V_H — потенциал Гельмгольца, $V_T = kT/q$ — тепловой потенциал, V_S — потенциал на границе ОПЗ-электролит.

Потенциал Гельмгольца не является определяющим фактором, ответственным за изменение тока. Поэтому скорость ВД определяется лишь потенциалом V_S или концентрацией дырок в ОПЗ [1]. Наложение поля с ориентацией E_t (отрицательное напряжение высоковольтного источника на внешнем электроде) эквивалентно, если следовать модели диода Шоттки, обратному смещению структуры, приведенной на рис. 4. В этом случае будет происходить уменьшение поля, встроенного в квантовые нити (область *C* на рис. 4), что в свою очередь приведет к уменьшению потока дырок в ОПЗ. В соответствии с проведенными оценками термическая генерация дырок не в состоянии восполнить обеднение ОПЗ подвижными носителями положительного заряда, которые участвуют в реакции *II* уравнения (1). Поэтому при наложении поля E_t концентрация положительного заряда в ОПЗ уменьшается и, как следует из (4), происходит экспериментально наблюдаемое снижение скорости водного дотравливания.

При ориентации вектора напряженности электрического поля от поверхности пористого слоя к объему монокремния (E_b) диод Шоттки переходит в прямое смещение, что также приводит к замедлению ВД за счет сужения ОПЗ и уменьшения суммарного количества дырок в области *A* (рис. 4). Однако поток дырок в объеме образца из-за внешнего поля такой полярности должен возрасти. В результате произойдут образование

потенциальной ямы для дырок в области *B* (рис. 4) и перераспределение положительного заряда между ОПЗ в *c*-Si и подножием квантовой нити. Накопление положительного заряда непосредственно в самой квантовой нити будет сопровождаться появлением потенциала между стенкой поры и электролитом. При превышении этим полем критического значения произойдет наблюдаемое скачкообразное увеличение электродного потенциала U_{el} (рис. 3, *a*), которое связано со сменой двухэлектронной реакции растворения кремния (1) на одну из следующих четырехэлектронных реакций [1,7]



Четырехэлектронная реакция протекает только на стенках пор, что соответствует процессу электрополировки в системе Si-электролит и большему падению потенциала на границе раздела. Сток заряда при этом увеличивается вдвое, что приводит к уменьшению его концентрации в квантовых нитях (область *B* на рис. 4) и спаду напряженности поля. В результате произойдет прекращение четырехэлектронной реакции и падение электродного потенциала (рис. 3, *b*, участок *LM*). Однако из-за непрекращающегося потока дырок в объеме *c*-Si область *B* постепенно снова накопит критический положительный заряд, произойдет еще один скачок U_{el} и, следовательно, процесс будет повторяться периодически. Понятно, что период между скачкообразными изменениями U_{el} зависит от величины внешнего поля E_b . С возрастанием напряженности поля ОПЗ будет уменьшаться, а затягивающее поле в квантовых нитях будет, наоборот, увеличиваться. В результате накопление заряда в области *B* (рис. 4) будет происходить быстрее, а период пульсаций U_{el} уменьшится.

При малых значениях внешнего поля такой же полярности ($E_b < 2.5 \text{ kV/cm}$) вместо периодического изменения электродного потенциала в эксперименте наблюдаются одиночные скачки U_{el} (рис. 2). Такое поведение может быть связано с локальным превышением критической величины накопленного в области *B* (рис. 4) заряда и реализацией только на этом участке четырехэлектронных реакций (5), (6).

В случае наложения внешнего поля с ориентацией E_t ни одиночных, ни периодических пульсаций электродного потенциала зафиксировано не было. Данный факт является подтверждением предложенной в работе модели. Действительно, при такой полярности поля ширина области пространственного заряда увеличивается, а встроенное в квантовые нити поле и поток дырок к объему *c*-Si уменьшаются. Очевидно, что в этом случае в квантовых нитях не может происходить накопление положительного заряда, ни в коем случае не может реализоваться четырехэлектронная реакция растворения кремния на стенках пор. Таким образом, во внешнем поле E_t в системе *por*-Si-электролит не будут реализовываться условия для изменения электродного потенциала U_{el} .

Заключение

Таким образом, в данной работе исследованы процессы, протекающие во время водного дотравливания во внешнем электрическом поле. Показано, что ВД, по данным оже-спектроскопии, сопровождается эффективным окислением кремниевых квантовых нитей и сдвигом максимума спектра фотолюминесценции в голубую область приблизительно на 0.3 eV. Оказалось, что наложение электрического поля существенным образом влияет на скорость водного дотравливания независимо от его величины и ориентации. Кроме этого, судя по изменениям электродного потенциала пористого слоя, сильное внешнее электрическое поле, ориентированное из квантовых нитей в объем монокремния, способно менять тип химической реакции растворения кремния, протекающей на остриях пор. При напряженности поля $E < 2.5 \text{ kV/cm}$ изменения электродного потенциала носят характер одиночных выбросов, инициируемых плавным увеличением напряженности поля. При превышении величины напряженности поля $E > 6 \text{ kV/cm}$ изменения потенциала становятся периодическими, причем их частота увеличивается с возрастанием потенциала поля. Для максимального значения напряженности поля, достигаемого в эксперименте, $E = 10 \text{ kV/cm}$ период изменений электродного потенциала составлял 16–17 с. В случае, если ориентация внешнего поля меняется и поле направлено из объема монокремния в квантовые нити, существенных изменений электродного потенциала не происходит.

Самым интересным, на наш взгляд, является то, что независимо от ориентации внешнего поля скорость водного дотравливания уменьшается. Данный экспериментальный факт является прямым подтверждением существования тока дырок, циркулирующего в пористом слое во время водного дотравливания. Величина этого тока в отсутствие внешнего поля равняется 8 mA/cm^2 и сравнима с током, протекающим через образец во время анодного формирования *por*-Si (в нашем случае 15 mA/cm^2).

Следуя модели, развиваемой в данной работе, существование циклического тока в процессе ВД поддерживается двумя встроенными полями. Первое образуется в остриях пор ионами фтора со стороны электролита и дырками в *c*-Si и создает падение потенциала в этой области, необходимое для поддержания реакции растворения кремния и дальнейшего формирования пор. Наличие атомов фтора подтверждается данными оже-спектроскопии образцов *por*-Si, подвергшихся ионно-плазменной обработке в аргонокислородной смеси. Второе встроенное поле появляется как следствие квантоворазмерного эффекта и неоднородного уширения квантовых нитей по глубине образца. Именно это поле является ускоряющим для дырок из квантовых нитей в объем монокремния.

Экспериментально наблюдаемое уменьшение скорости ВД при наложении внешнего электрического поля объясняется полевыми эффектами изменения ОПЗ

в структуре Шоттки типа монокремний–электролит и циклического тока в системе монокремний–электролит–квантовые нити.

В случае прямого смещения структуры Шоттки полем, ориентированным из квантовых нитей в объем монокремния, происходит уменьшение ОПЗ и в соответствии с нашими оценками уменьшение средней концентрации дырок в 1.6 раза. При противоположной ориентации электрического поля средняя концентрация дырок в области пространственного заряда уменьшается в 2.5 раза за счет снижения потока дырок, возвращаемых из квантовых нитей. Таким образом, развиваемая в работе модель позволяет объяснить полевые эффекты торможения скорости водного дотравливания пористого кремния.

Работа финансировалась грантами "Университеты России — фундаментальные исследования", Минобразования "Электроника и радиотехника" и РФФИ (№ 99-02-17903).

Список литературы

- [1] *Smith R.L., Collins S.D.* // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. R1–R22.
- [2] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. P. 1046–1048.
- [3] *Кузнецов В.С., Проказников А.В.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 6. С. 81–88.
- [4] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю.* // ФТП. 1995. Т. 29. С. 1859–1869.
- [5] *Beal M.I.J., Benjamin J.D., Uren M.J.* et al. // J. Crystal Growth. 1985. Vol. 73. P. 622–635.
- [6] *Lemann V., Gusele U.* // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. P. 856–858.
- [7] *Memming R., Schwandt G.* // Surf. Sci. 1966. Vol. 4. P. 109–124.
- [8] *Petrova E.A., Bogoslovskaya K.N., Balagurov L.A.* et al. // Material Sci. & Engin. B. 2000. Vol. 69–70. P. 152–155.
- [9] *Takagahara T., Takeda K.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 15 578–15 581.
- [10] *Атажанов Ш.Р., Костишко Б.М., Горелик В.С.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. С. 551–554.
- [11] *Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W.* et al. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Minnesota: Phys. Electronics Industries Inc., 1976. 235 p.
- [12] *Zimin S.P.* // Semiconductors. 2000. Vol. 34. P. 353–357.
- [13] *Шур М.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1992. 279 с.
- [14] *Fossum J.G., Mertens R.P., Lee D.S.* et al. // Sol. St. Electron. 1983. Vol. 26. P. 569–576.
- [15] *Tyagi M.S., Overstraaten R.* // Sol. St. Electron. 1983. Vol. 26. P. 577–583.