

Механизм первичной самоорганизации регулярной структуры пористого кремния

© М.Е. Компан

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

E-mail: kompan@solid.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2002 г.)

Предложен механизм самоформирования регулярной системы пор в пористом кремнии. В соответствии с предложенным механизмом процесс самоформирования основан на общих законах кинетики системы носителей заряда. На основе предложенного механизма сделана оценка для среднего расстояния между порами пористого кремния, получаемого из кремния *p*-типа, и для плотности тока анодизации, необходимого для получения пористого кремния при анодном травлении. Полученные величины находятся в хорошем согласии с величинами, известными из эксперимента. Предсказана зависимость среднего расстояния между порами от концентрации носителей в исходном кремнии, близкая к $L(n) \sim n^{-1/2}$. Действенность предложенного механизма подтверждена результатами компьютерного моделирования.

Разработка технологий получения объектов нанометровых размеров и изучение их свойств в последнее десятилетие составили самостоятельное направление в физике конденсированного состояния. Обращение к подобным объектам обусловлено рядом факторов — потребностями в совершенствовании материальных основ информационной техники, возможностью выявить новые полезные свойства у уже освоенных материалов. При этом, как правило, объекты нанометровых размеров не создаются прямыми технологическими приемами, а спонтанно формируются при определенных макроскопических условиях. Целенаправленный поиск выявил почти фантастические примеры возможности самоформирования сложных элементов [1,2]. Однако с явным прогрессом физики и технологии нанозадач контрастировало то, что практически не было предложено сколь-нибудь реальных приемов целенаправленного объединения нанозадач в структуры. Такое положение стимулировало интерес к изучению природных агрегатов нанозадач.

Подобным естественным агрегатом нанозадач из известного полупроводникового материала — кремния — явился заново открытый в начале 90-х годов пористый кремний [3]. Благодаря изначальной привлекательности идеи кремниевой оптоэлектроники 90-е годы явились декадой интенсивного изучения пористого кремния (por-Si). Были получены многочисленные результаты фундаментального и прикладного характера (см., например, тематический выпуск [4]). Но, несмотря на масштабы активности, многие вопросы в этой области остались без ответов.

Одна из нерешенных загадок — каков механизм самоформирования пористого кремния — остается невыясненной до сих пор, хотя важность этой проблемы была осознана, начиная с 1990 г., после публикации работы [3]. В настоящее время известны самые различные способы получения пористого кремния — от наиболее простого и широко известного электрохимического [5] до способа, в котором для получения люминесцирую-

щего кремния используется мощное лазерное облучение [6]. Вероятно, поэтому сформулировать универсальную теорию самоформирования структуры por-Si вообще невозможно. Однако даже известный электрохимический способ (анодизация), впервые опубликованный в [5], понят не слишком хорошо.

При анодизации кремний травят в растворах на основе фтористоводородной кислоты, прикладывая к кристаллу положительное электрическое смещение относительно раствора. В широком диапазоне параметров процесса при таком способе получается плотная система пор, в том числе и нанометровых размеров, с малым разбросом размеров пор.

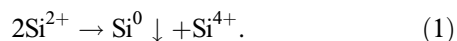
Разными авторами сформулированы различные соображения и модели, ориентированные на разные аспекты и условия процесса анодизации. Например, в [7] достаточно подробно аргументирована необходимость положительного электрического смещения исходного кристалла кремния относительно травящего раствора для получения шнурования тока и сужения канала травления. Предполагалось, что это станет критическим фактором для формирования системы пор. Однако на самом деле этот механизм как раз не способен обеспечить появление системы пор, поскольку, как хорошо известно, шнурование тока приводит к *S*-образной нестабильности тока и падению напряжения, что делает невозможным формирование следующих каналов тока и вытравливание пор в других местах поверхности.

Более того, в работе [5] было обнаружено, что положительное смещение вовсе не необходимо для формирования пористого кремния даже в растворах HF/H₂O. В нашей практике мы использовали процесс с нулевым напряжением смещения, упомянутый в [5], для получения больших количеств пористого кремния [8]. По нашим оценкам, скорость формирования при процессе с нулевым напряжением была практически такой же, как и при стандартном анодном процессе. Отсюда может быть сделан вывод, что положительное смещение не существенно для этого процесса. В [9] мы предложили

качественное объяснение процесса с нулевым смещением; была предложена концепция встроенного электрического поля на границе между объемным кремнием и распределенной системой пор (аналогичная концепции электрохимического двойного слоя). Одно из основных положений модели — идея о циркуляции носителей заряда (дырок) из объемного кремния к ионам в растворе и затем снова в объемный кремний по квантовым нитям (стенкам между порами). В целом процесс при нулевом напряжении смещения демонстрировал нетривиальный факт — уже сформированная структура пористого кремния должна обуславливать воспроизведение такой же или подобной структуры на последующих стадиях. Полагаем, что это основной фактор, определяющий структуру пористого кремния на поздних стадиях травления. Эти принципы самоорганизации структуры пористого кремния были сформулированы нами в [9]. Однако тем самым предполагалось, что именно начальная стадия формирования структуры, начинающаяся от травления еще плоской поверхности, определяет характер структуры пор пористого кремния. Также уже для данной работы очень существен еще один из выводов работы [9]: было показано, что даже при травлении без анодного смещения начальным событием для вытравливания кремниевого атома должна быть локализация дырки на поверхности кремния.

Существует лишь несколько попыток объяснить начальную стадию формирования пор. Необходимо упомянуть, к примеру, подход, базирующийся на предположении о нестабильности плоского профиля поверхности во время анодного травления. Этот подход реализован в работе [10]. В ней учтены несколько вкладов, влияющих на профиль поверхности кремния, — энергия поверхностного натяжения, транспорт дырок в кремнии и ионов в электролите. Однако вывод работы [10] негативный — этот подход не позволяет объяснить самоформирование плотной системы нанометровых пор в кремнии *p*-типа.

Другая идея [11] относительно природы начальной стадии формирования пористого кремния использует существующие химические представления [5] о возможности осаждения кремниевого атома согласно реакции диспропорционирования



Модель [11] предполагает, что нейтральные атомы кремния могут быть встроены в поверхность кремния, что приведет к появлению разветвленных структур. Однако в работе [12] было обнаружено, что *por-Si* преимущественно сохраняет структуру исходного кристалла, поэтому будущие доказательства механизма [11] должны включать и новую модель перекристаллизации.

Были предложены и другие идеи. В частности, предполагалось, что структура пористого кремния отражает образование пузырьков водорода при электрохимическом процессе [13], хотя известно, что можно получать пористый кремний в реакциях без выделения водорода. Было также предположение, что зародышами пор

являются дефекты на поверхности кремния, но затем было показано, что поры формируются независимо от положений дефектов [14]. Таким образом, приходится констатировать, что сегодня не предложено разумной идеи для объяснения механизма формирования структуры пористого кремния.

1. Механизм разделения пор

В данной работе мы намерены предложить идею механизма, который сможет обеспечить формирование плотной системы пор с межпорным расстоянием в несколько нанометров. На базе предложенного механизма сделано несколько предсказаний, допускающих проверку. Новый механизм применим к объяснению возникновения пористого кремния из кремния *p*-типа, однако исходные идеи имеют достаточно общий характер, и модель может оказаться полезной и в других случаях.

Идея механизма взаимосвязана с нашим объяснением другого неясного явления — зависимости масштаба пористой структуры от концентрации носителей в исходном объемном кремнии *p*-типа. Последняя модель опубликована в электронном виде [15]. Как мы понимаем сейчас, обе эти модели представляют две стороны одного и того же явления, основанного на фундаментальных свойствах подсистемы подвижных носителей заряда.

Механизм состоит в следующем. Хорошо известно (например, из первоначальной модели механизма травления [5]), что начальной стадией травления является локализация дырки на одном из атомов поверхности. (Заметим, что кремний *p*-типа обладает собственной концентрацией дырок, и внешнее положительное смещение необходимо преимущественно для преодоления потенциального барьера в области обеднения вблизи поверхности). В случае изначально гладкой поверхности дырка может быть с равной вероятностью локализована на любом атоме на поверхности. Далее это инициирует цепь реакций, которые в конечном итоге приведут к удалению одного из атомов с поверхности. Появление свободной позиции делает оставшиеся позиции на поверхности неэквивалентными. Наиболее близкие к освободившейся позиции атомы будут иметь на одну связь в решетке меньше, так что вероятность вытравливания для этих соседних позиций возрастет. Это может привести к известному режиму травления с бегущими вдоль поверхности ступеньками.

Однако следует учесть также то, что уход атома с поверхности приводит и к некоторым изменениям в электронной подсистеме кремния. Одновременно с уходом атома с поверхности из электронной подсистемы кристалла должна уйти первоначально локализованная на атоме дырка. Поскольку дырки необходимы для инициации травления, это окажет обратное действие на вероятность вытравливания атомов с позиций, находящихся вблизи только что освободившейся. Вероятность быть вытравленным на некоторый период времени будет

меньше для атомов в окрестности только что освободившейся позиции.

Другими словами, вытравливание атома одновременно является уходом локализованной дырки, и это в свою очередь является возмущением для подсистемы подвижных носителей заряда. Пространственный и временной масштаб существования этой временной области без дырочных носителей определяются теми же законами, которые определяют поведение любого возмущения в подсистеме подвижных зарядов. Размер и время существования области „без дырки“ будут соответственно хорошо известные дебаевский радиус (R_D) и максвелловское время (τ_M), которые в свою очередь могут быть выражены через параметры материала [16]

$$(R_D)^2 = \varepsilon kT (e^2 n)^{-1}, \quad (2)$$

$$\tau_M = \varepsilon \rho, \quad (3)$$

где n — концентрация подвижных носителей, kT — температура в энергетических единицах, e — заряд электрона, ε и ρ — диэлектрическая проницаемость и удельное сопротивление материала. Следует учитывать также, что точные значения параметров вблизи поверхности могут отличаться от их значения для объемного кремния. Применительно к процессу травления это означает, что вытравливание кремниевого атома вносит возмущение в подсистему подвижных носителей — в области с размерами порядка R_D некоторое время будет отсутствовать дырка. До тех пор пока в эту область не продиффундирует другая дырка, локальная память об удалении дырки будет приводить к уменьшению вероятности травления атомов в окрестности только что вытравленного.

Существенно, что травление носит стохастический характер. Следующий акт травления может произойти в любом месте поверхности; в окрестности с размерами порядка R_D вокруг только что вытравленного атома следующее травление имеет лишь меньшую вероятность. Существенная деталь — предлагаемый механизм, по-видимому, не сможет обеспечить строгую периодичность пор. Он лишь обеспечит тенденцию к их разделению.

Воспользуемся параметрами объемного кремния и оценим масштаб этого разделения. В соответствии со смыслом предложенного механизма корреляционная длина между порами будет порядка радиуса Дебая ($L \approx R_D$) и в соответствии с (2) она должна зависеть от концентрации носителей как $n^{-1/2}$. Для концентрации дырок в исходном кремнии 10^{18} cm^{-3} из (2) получаем $L \cong 4 \text{ nm}$, что находится в прекрасном согласии с эмпирически известными значениями. Следующая из (2) зависимость $L(n) \sim n^{-1/2}$ также находится в качественном согласии с известными экспериментальными фактами. Однако следует учитывать возможность отклонения от этой зависимости из-за существования обедненного слоя.

Другой существенной чертой механизма разделения пор является кратковременный характер его действия.

Локальная область с уменьшенной вероятностью травления будет существовать лишь ограниченное время после ухода атома. Если, к примеру, ток при травлении достаточно мал и травление не интенсивно, интервал между последующими актами травления в заданной окрестности может быть достаточно велик; он может оказаться больше, чем характерное время τ_M . Корреляция между актами травления в таких условиях исчезает, рассматриваемый механизм будет неэффективным, и, даже наоборот, интенсивность травления может увеличиться, так как неоднородность на поверхности может привести к локальному увеличению электрического поля.

Оценим значение тока анодизации, при превышении которого начинает работать предложенный нами механизм. Отметим еще раз, что подобная оценка имеет смысл лишь для самых начальных стадий травления. На более поздних стадиях, согласно наблюдениям Тернера [5], нашей модели и практике получения материала [8,9], величина тока непосредственно не определяет скорость травления. Для начальной стадии тем не менее можно принять, что число вытравливаемых атомов равно числу дырок, инжектированных в кремний из положительного электрода. Исходя из такого предположения, можно записать соотношение для величины плотности тока анодизации (j_a), при котором запускается механизм пространственного разделения пор

$$j_a \approx e / \pi (R_D)^2 \tau_M. \quad (4)$$

Формула (4) дает оценку величины плотности тока, при котором за максвелловское время в среднем одна дырка проходит через участок поверхности с линейными размерами порядка радиуса Дебая. Как следует из смысла выражения (4), это и есть плотность тока, при котором должна установиться корреляция между актами травления.

Приняв для типичного случая оценочную величину $\tau_M \approx 10^{-11} \text{ s}$, мы получим для j_a значение $3 \cdot 10^{-4} \text{ a/cm}^{-2}$, что соответствует тому, что известно по многим работам. Отметим еще раз, что предложенный механизм имеет вероятностный характер, и полученная в оценке величина, по всей видимости, не должна соответствовать некоторому резкому порогу. Можно лишь утверждать, что при плотностях тока, меньших указанной величины, корреляция между актами вытравливания атомов станет слабее и предложенный нами механизм должен перестать работать.

Таким образом, учет самых общих свойств зарядовой подсистемы дает ясное и естественное объяснение, каким образом в пористом кремнии, получаемом из объемного кремния p -типа, возникает плотная регулярная система пор. Модель позволяет оценить пространственное разделение пор и необходимую плотность тока анодизации, исходя из параметров исходного кристаллического кремния. Получающиеся значения находятся в хорошем согласии с величинами, известными из опыта.

2. Моделирование процесса формирования пор

Чтобы проверить изложенные выше качественные соображения, мы создали компьютерную модель процесса формирования пористого кремния.

Процесс травления моделировался на плоской квадратной решетке позиций. Исходно между пустыми и занятыми позициями в решетке имелась граница. Влияние краевых эффектов устранялось заикливанием боковых границ. При этом, несмотря на двумерность модели, атомы внутри „объема“ (невытравленной части) имели по четыре соседа, как в кристаллической решетке кремния. В случае если поверхность исходно определялась плоской, „поверхностные“ (граничные) атомы имели по три занятые связи. На каждом шаге в модели вычислялась вероятность каждого атома быть вытравленным, а затем удалялся один из них, указанный генератором случайных чисел с учетом ранее рассчитанной вероятности. В результате последовательности травлений (удалений отдельных атомов) возникал рельеф модельной поверхности, что должно было соответствовать рельефу пористой структуры.

Вероятность травления для каждого атома определялась через эффективную энергию активации травления, зависящую от позиции и окружения каждого атома. Для каждого атома основной вклад в энергию активации определяло число валентных связей данного атома с существующими соседями, т.е. число занятых позиций в ближайшей координационной сфере. Модель позволяла также учитывать и другие факторы, влияющие на процесс травления: существование поверхностного натяжения, эффект квантового конфайнмента и внешнее электрическое смещение. Для простоты анализируемый механизм памяти к локальному исчезновению дырки был реализован в модели как прямой запрет для атомов в определенной окрестности только что освободившейся позиции быть вытравленными в течение фиксированного времени после состоявшегося травления.

Существует еще один механизм, который может обеспечить разделение пор. Мы подчеркивали его существование в [9] — это электростатическое отталкивание вершин пор. Однако очевидно, что этот механизм не может быть существенным, если система пор не сформирована или глубина пор меньше радиуса Дебая. Поскольку нас интересовал первичный механизм формирования системы пор, начиная от плоской поверхности, этот механизм в модель не включался.

Типичные профили, полученные при компьютерном моделировании, приведены на рисунках. Во всех четырех случаях атом, который должен быть вытравлен, определялся одним и тем же генератором случайных чисел. Рисунки *a* и *b* показывают типичные профили для случаев, когда энергия активации просто пропорциональна числу занятых позиций (*a*) и все четыре указанные выше механизма включены в моделирование процесса вытравливания (*b*). Оба профиля *a* и *b* получены в результате



Поверхностные профили, полученные компьютерным моделированием. *a* — активационная энергия для вытравливания атома прямо пропорциональна числу ближайших соседей атома (в среднем 3.5 актов травления на поверхностную позицию); *b* — профиль, полученный с учетом действия дополнительных (к включенному в случае *a*) механизмов: поверхностного натяжения, конфайнмента и предложенного механизма разделения пор; *c* — в рассмотрение включены только зависимость активационной энергии от числа соседей и поверхностное натяжение (в среднем 0.35 актов травления на поверхностную позицию); *d* — условия, аналогичные использовавшимся в случае *c*, за исключением того, что включен предложенный механизм разделения пор.

одинакового числа средних вытравливаний — около 3.5 удаленных атома на поверхностную позицию. Отличие профилей очевидно — рассматриваемые механизмы при совместном действии могут обеспечить формирование развитой системы пор (аналогов пор).

Рисунки *c* и *d* показывают критическую роль нового механизма на начальной стадии формирования (около 0.35 удаленных атомов на позицию). Профиль поверхности на рис. *c* получен при совместном действии химической активации и поверхностного натяжения. Условия получения профиля на рис. *d* почти совпадают с условиями, включенными в моделирование профиля на рис. *c*, за исключением того, что при получении профиля на рис. *d* учитывался предложенный механизм разделения пор. Легко видеть, что вместо тенденции к объединению, наблюдающейся на рис. *c*, на рис. *d* пустые позиции распределены по поверхности.

Детальный анализ результатов, полученных при моделировании, и роль отдельных механизмов представляют самостоятельный интерес и будут обсуждены в последующей работе. Однако, вне зависимости от деталей, результаты моделирования ясно показывают тенденцию к разделению пор, возникающую вследствие действия предложенного механизма.

Таким образом, предложен новый механизм самоформирования плотной регулярной структуры пористого

кремния. Механизм основывается на общих законах кинетики подсистемы подвижных зарядов. Эта общность позволяет предполагать, что данный механизм применим и к ряду других случаев, например к случаю самосборки коллоидных структур на поверхности кремния, когда силы электрического взаимодействия частиц с поверхностью могут явиться существенным фактором.

На основе предложенного механизма предсказана зависимость для расстояния между порами от концентрации вида $L(n) \sim n^{-1/2}$, получены оценки величины этого расстояния и плотности тока анодизации для типичных параметров исходного материала. Действительность предложенного механизма подтверждена методами компьютерного моделирования.

В заключение отметим одну нетривиальную аналогию. Предложенный механизм основывается на простой идее, что в малой локальной области кристалла в каждый момент времени существует одна дырка и уход ее из этой области не может быть мгновенно скомпенсирован. Формулировка, приведенная выше, почти дословно повторяет формулировку квантового принципа Паули. Однако в отличие от квантовой природы принципа Паули предлагаемый механизм имеет чисто классическую природу, что, в частности, проявляется в отсутствии какого-либо упоминания о спиновых параметрах. Тем не менее аналогия между двумя принципами достаточно близкая.

Автор выражает благодарность И.Ю. Сениченкову и И.Б. Волковцу за создание моделирующей программы.

Список литературы

- [1] K. Suenaga, Y. Zang, S. Iijima. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1564 (2000).
- [2] M.S. Gudiksen et al. *Nature* **415**, 617 (2002).
- [3] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett* **57**, 1046 (1990).
- [4] Collection of Papers from First International Conference on Porous Semiconductors. *Journal of Porous Materials* **7**, 1/2/3 (2000).
- [5] D.R. Turner. *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [6] K.M.A. El-Kader, J. Oswald, J. Kocka, V. Chab. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2555 (1994).
- [7] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis. *J. of Crystall Growth* **72**, 622 (1985).
- [8] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТТ* **36**, 125 (1994).
- [9] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТП* **29**, 1859 (1995).
- [10] A. Valance. *Phys. Rev. B* **52**, 8323 (1995).
- [11] D.N. Gorjachev, L.V. Beljakov, O.M. Sreseli. *Semiconductors* **34**, 1090 (2000).
- [12] T. Unagami, M. Seki. *J. Electrochemical Soc.* **125**, 1339 (1978).
- [13] R.L. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [14] P. Allongue, V. Costa-Keilling, H. Gerischer. *J. Electrochemical Soc.* **140**, 1009 (1993).
- [15] М.Е. Компан, И.Ю. Сениченков, И.Ю. Шабанов, J. Salonen. <http://zhurnal.are.relarn.ru/articles/1999/001.pdf>.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Теория поля*. Наука, М. (1967). 460 с.