

# Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока

© Д.Н. Горячев<sup>¶</sup>, Л.В. Беляков, О.М. Сресели

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

(Получена 9 октября 2002 г. Принята к печати 11 октября 2002 г.)

Предложен новый способ получения пористого кремния, использующий в качестве источника тока разность потенциалов, которая возникает между погруженными в раствор электролита пластиной кремния и платиновым контрэлектродом. Добавка перекиси водорода в электролит на основе плавиковой кислоты и этанола позволяет управлять плотностью тока процесса и изготавливать фотолуминесцентные слои без применения внешнего источника тока.

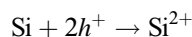
## 1. Введение

На протяжении последних лет пористый кремний (*por-Si*) начинает находить практическое применение в качестве антиотражательных покрытий солнечных батарей, сенсорных газоанализаторов, промежуточных слоев в эпитаксиальных технологиях и др. [1]. Все это делает актуальным поиск новых более простых и технологичных способов приготовления *por-Si*.

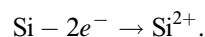
Наиболее известным и часто применяемым способом приготовления *por-Si* является электролитический [2]. Пластина компактного кремния помещается в электролитическую ванну, содержащую водный раствор плавиковой кислоты HF обычно в смеси с этиловым или изопропиловым спиртом. В качестве контрэлектрода применяется пластина (сетка, спираль) из какого-либо металла, не взаимодействующего с плавиковой кислотой, чаще всего платины. Между кремниевой пластиной и контрэлектродом прикладывается напряжение от внешнего источника тока (плюсом к кремниевой пластине), достаточное для поддержания определенной плотности тока, лежащей обычно в зависимости от необходимых результатов в пределах 1–100 мА/см<sup>2</sup>. При этом происходит растворение (травление) кремния с образованием *por-Si*.

Известен также „химический“ или „коррозионный“ способ получения *por-Si* (stain etching) [1,3]. Этот способ основан на том, что при введении в состав упомянутого выше раствора определенных окислителей начинается саморастворение погруженной в раствор кремниевой пластины и образуется пленка *por-Si* без приложения внешнего напряжения.

Несмотря на кажущиеся внешние различия обеих описанных методик, в основе их лежат одни и те же физико-химические процессы. В обоих случаях мы имеем дело с растворением кремния. При этом первоначально нейтральные поверхностные атомы кремния переходят в раствор в виде положительно заряженных ионов



или, что то же,



В этом акте растворения нарушается электрическая нейтральность кремния, на нем возникает отрицательный заряд, препятствующий дальнейшему выходу ионов кремния в раствор, и растворение кремния прекращается.

В случае электролиза с внешним источником тока уход положительных зарядов из кристалла в раствор компенсируется поступлением зарядов в объемный кремний из контакта на тыльной стороне пластины. В результате обеспечивается сколь угодно длительное растворение кремния. В случае „химического“ травления к тому же результату приводит захват электронов из полупроводника находящимся в растворе окислителем, играющим роль акцептора электронов. Этот процесс, однако, может иметь место только до тех пор, пока сохраняются открытые участки соприкосновения раствора с компактным кремнием. В дальнейшем, по мере утолщения слоя *por-Si*, более вероятным становится альтернативный процесс — экстракция электронов не из компактного кремния, а из уже образовавшегося *por-Si*. При этом происходит растворение *por-Si*, — в конечном итоге с такой же скоростью, с какой он образуется. Дальнейший рост *por-Si* прекращается. Последующие стадии растворения кремния — доокисление ионов Si<sup>2+</sup> до Si<sup>4+</sup>, связывание образующихся ионов кремния с молекулами плавиковой кислоты в водорастворимый комплекс (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) и диффузия его в объем раствора — полностью совпадают в обоих процессах.

Возможен иной способ получения *por-Si*, использующий в качестве источника тока разность потенциалов, которая всегда возникает между двумя различными электропроводящими материалами, погруженными в раствор электролита, подобно тому, как это имеет место в гальванических элементах. Настоящая работа посвящена практической реализации и исследованию этого метода приготовления *por-Si* за счет внутреннего источника тока без приложения внешнего напряжения.

<sup>¶</sup> E-mail: dmitri.goryachev@mail.ioffe.ru

## 2. Сущность метода

Если погрузить в раствор плавиковой кислоты кремниевый образец–электрод и какой-либо другой металл — платину, серебро, медь — в качестве контрэлектрода, то достаточно замкнуть накоротко внешнюю цепь, т.е. обеспечить электрическую связь между двумя электродами, как начнется прохождение тока в этой цепи и растворение одного из электродов. Известно, что кремний является весьма реакционноспособным элементом. Хотя его поверхность практически всегда покрыта пассивирующими слоями (оксида, гидроксидов, водорода и т.п.), тем не менее в паре с другими более электроположительными материалами возникающий в короткозамкнутой цепи ток обеспечит растворение именно кремния, и при определенной плотности тока должно начаться образование *por*-Si.

Плотность тока на кремниевом образце определяет не только скорость образования *por*-Si, но и оказывает существенное влияние на его структуру и многие физические характеристики. Поэтому большое значение имеет возможность регулировать плотность тока в рассматриваемом процессе. В принципе плотность тока может регулироваться несколькими способами. Очевидно, что добиться увеличения величины тока в цепи можно как за счет увеличения эдс, так и за счет уменьшения сопротивления цепи. Увеличить электродный потенциал кремния (а следовательно, и эдс) можно путем введения в электролит какого-либо окислителя. При этом возникает „принудительная“ экстракция электронов из образца на ионы (молекулы) окислителя и соответственно увеличивается потенциал кремния относительно объема раствора. Что же касается сопротивления короткозамкнутой цепи, то оно складывается из нелинейных сопротивлений межфазных переходов кремний — электролит и электролит — контрэлектрод, а также из омических сопротивлений образца и электролита. Величина межфазных переходов в свою очередь определяется как равновесными межфазными скачками потенциалов, так и некоторыми дополнительными перенапряжениями, связанными с ограниченной скоростью электродных реакций. Напомним, что для прохождения тока в электролитической ячейке на обоих электродах обязательно должны протекать химические реакции. На одном из электродов (аноде) происходит окислительный процесс — растворение кремния, на другом (катоде, или контрэлектроде) — восстановление каких-либо компонентов электролита. В отсутствие окислителей на контрэлектроде реально могут восстанавливаться только ионы водорода с образованием газообразного водорода. Этот процесс требует значительных энергетических затрат и поэтому способен тормозить весь электрохимический процесс. В то же время большинство окислителей восстанавливается значительно легче, чем ионы водорода. Поэтому и с этой точки зрения введение в состав электролита различных окислителей может оказаться весьма желательным. Отметим, что

в этом случае увеличение тока в короткозамкнутой цепи обеспечивается за счет изменения характера реакции не на кремниевом электроде, а на контрэлектроде.

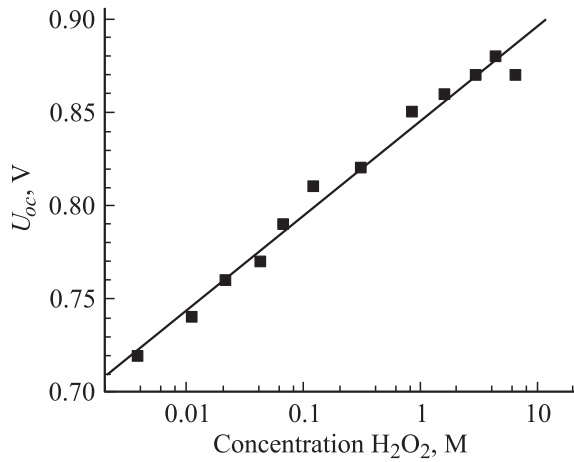
## 3. Эксперимент

В качестве исходного материала использовались: выращенный кремний  $p^+$ -Si, (100), 10 мОм·см, а также пластины  $p$ -Si(B), (100), 12 Ом·см и  $n$ -Si(P), (100), 2 Ом·см. Для создания электрического омического контакта обратная сторона образца шлифовалась, и на нее наносился слой химически осажденной меди. Опыты проводились в тefлоновой электролитической ячейке, где располагались кремниевый образец с рабочей поверхностью 0.45 см<sup>2</sup> и металлический (платиновый, медный, серебряный) контрэлектрод. Электролит — смесь плавиковой кислоты (HF, 48%) и этанола в соотношении 1:1, к которой добавлялись различные окислители. В качестве источника света использовалась лампа накаливания (W); максимальная интенсивность освещения образца составляла 0.1 Вт/см<sup>2</sup>. Образец своей тыльной стороной мог электрически соединяться с контрэлектродом как напрямую, так и через миллиамперметр или дополнительный резистор, позволяющий уменьшать ток во внешней цепи. По ходу экспериментов измерялось напряжение на разомкнутых контактах электролитической ячейки (эдс)  $U_{oc}$  или плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$ . Спектры фотолюминесценции (ФЛ) снимались при возбуждении азотным импульсным лазером (длина волны 337.1 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 100 Гц) на компьютеризированной установке на основе монохроматора МДР-2 и фотумножителя ФЭУ-79. Задержка момента измерений после возбуждающего импульса составляла около 3 мкс (квазистационарный режим).

## 4. Результаты и их обсуждение

При использовании исходного электролита (без окислителя) эдс ячейки составляла  $U_{oc} \approx 0.60–0.68$  В, незначительно меняясь для  $p^+$ -,  $p$ - или  $n$ -типов кремния. Этот результат подтверждает известное положение о том, что электродный потенциал полупроводника практически не зависит от уровня его легирования [4]. Ток короткого замыкания  $J_{sc}$  составлял от 0.5–0.6 мА/см<sup>2</sup> для электродов  $p$ - и  $n$ -типа (в последнем случае — с освещением) и до 1.1 мА/см<sup>2</sup> — для  $p^+$ -типа. Такая небольшая плотность тока недостаточна для образования *por*-Si. Известно, что при малых плотностях тока происходит только травление Si без образования *por*-Si [5].

С целью увеличения  $J_{sc}$  было исследовано влияние на ход электролиза различных окислителей: азотной кислоты, бихромата калия, хлорида железа (III) и перекиси водорода. Обнаружено, что все эти окислители увеличивают эдс электролитической ячейки примерно в равной степени. Но интенсивное образование *por*-Si



**Рис. 1.** Зависимость эдс кремниевого  $p^+$ -электрода  $U_{oc}$  от концентрации перекиси водорода  $C$ .

наблюдалось только с перекисью водорода  $H_2O_2$  и только с платиновым контрэлектродом. Мы связываем это с каталитическим влиянием платины на процесс восстановления  $H_2O_2$ .

На рис. 1 показана зависимость эдс ячейки  $U_{oc}$  с кремниевым  $p^+$ -электродом от концентрации  $H_2O_2$ , выраженной в г·моль / л (М). Видно, что введение окислителя значительно увеличивает величину эдс. Рост эдс в довольно широком интервале концентраций окислителя  $C$  имеет логарифмический вид, что в соответствии с уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + kT/ne \cdot \ln C$$

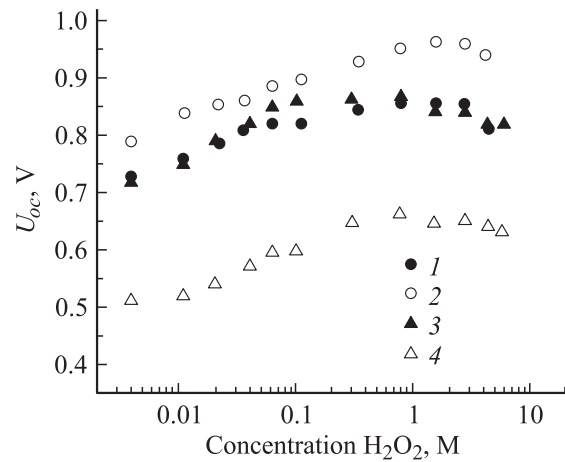
характерно для электродных потенциалов. Здесь  $\varphi$  и  $\varphi_0$  — реальный и стандартный электродные потенциалы соответственно;  $n$  — число электронов, участвующих в элементарных реакциях на электродах.

На рис. 2 показаны зависимости эдс ячейки с невырожденным Si от концентрации  $H_2O_2$  (кривая 1 —  $n$ -Si, кривая 3 —  $p$ -Si, обе сняты в темноте). Видно, что  $U_{oc}$  при малых концентрациях перекиси водорода также следует уравнению Нернста. С увеличением концентрации рост эдс прекращается, а в ряде случаев даже наблюдается ее спад. Можно предположить, что выход кривых на насыщение связан с тем, что при больших концентрациях  $H_2O_2$  эффективная экстракция электронов из полупроводника приводит к саморастворению кремния (т.е. к травлению его по „химическому“ механизму, но без образования пористого кремния), и это препятствует дальнейшему росту эдс. Отсутствие саморастворения  $p^+$ -Si в использованном диапазоне концентраций  $H_2O_2$  обусловлено, по-видимому, тем, что экстракция электронов осуществляется из зоны проводимости кремния.

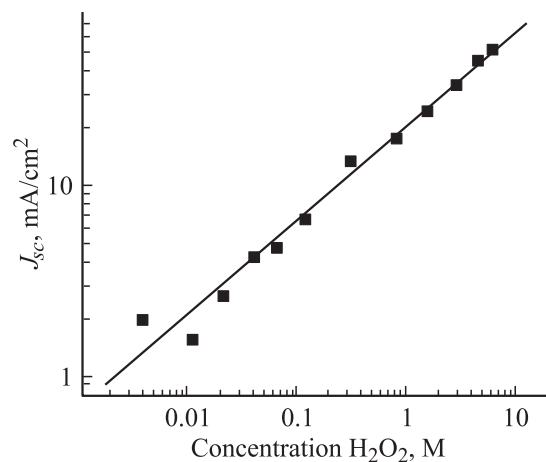
При работе с невырожденным кремнием существенное влияние на параметры процесса оказывает освещение образца. Кривые 2 и 4 на рис. 2 показывают зависимости эдс от концентрации  $H_2O_2$ , полученные при

освещении образцов с интенсивностью, достаточной для насыщения по фотоэдс. Видно, что кривые в основных своих чертах повторяют ход кривых 1 и 3, но отстоят от них на величину около 80–140 мВ в сторону меньших значений эдс для  $p$ -Si и на 60–100 мВ в сторону больших значений для  $n$ -Si. Такое поведение невырожденного кремния вполне естественно, так как на границе полупроводника с электролитом всегда имеется запорный изгиб зон, и возникающая при освещении фотоэдс алгебраически суммируется с эдс электролитической ячейки. Величина фотоэдс на границе кремния с электролитом заметно меньше, чем на границе того же кремния с воздухом. Это связано с удалением с поверхности кремния оксидов и с соответствующим изменением характера поверхностных состояний в контакте с раствором HF.

Зависимость величины тока короткого замыкания  $J_{sc}$  в электролитической ячейке от концентрации  $H_2O_2$  измерялась путем подключения миллиамперметра к электродам на короткое время (1–3 с). Из рис. 3 следует, что



**Рис. 2.** Зависимости эдс кремниевых электродов  $U_{oc}$  от концентрации перекиси водорода  $C$ . 1, 2 —  $n$ -тип; 3, 4 —  $p$ -тип. 1, 3 — в темноте; 2, 4 — при освещении.



**Рис. 3.** Зависимость плотности тока короткого замыкания  $J_{sc}$  от концентрации перекиси водорода  $C$ .

по мере увеличения концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  одновременно с ростом эдс плотность тока  $J_{sc}$  на образце  $p^+$ -типа возрастает более чем в 60 раз по сравнению с исходным электролитом. Обнаружено, что на образцах кремния всех исследованных типов проводимости зависимости  $\ln J_{sc}$  от  $\ln C$  линейны. Поскольку на межфазных барьерах ток зависит от скачка потенциала экспоненциально:

$$J_{sc} = J_0 \cdot \exp(-e\phi/n_1kT),$$

а скачок потенциала меняется как логарифм концентрации (см. выше уравнение Нернста), наблюдаемая зависимость  $J_{sc} \propto C^m$  подтверждает наше предположение о том, что ток определяется барьерами на электродах и с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  возрастает не за счет падения омического сопротивления электролита, а за счет уменьшения межфазных энергетических барьеров.

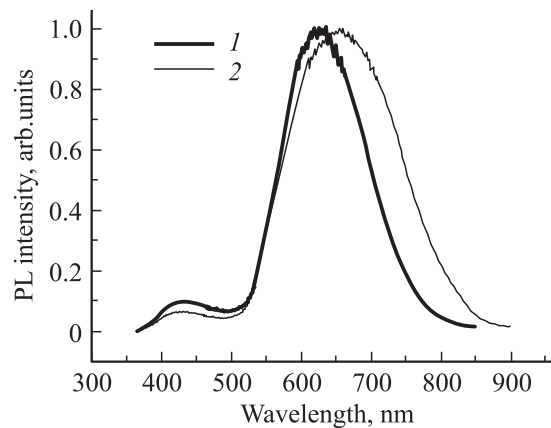
На всех трех типах подложек электролитическим методом с использованием внутреннего источника тока были успешно выращены достаточно толстые слои  $por$ -Si. Например, в одном из экспериментов с  $p$ -Si начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  была выбрана равной 0.66 М. Процесс продолжался 15 мин. Толщина слоя составила около 5 мкм.

Была подтверждена возможность уменьшения скорости роста  $por$ -Si путем введения во внешнюю цепь ячейки дополнительного сопротивления. Так, на  $p^+$ -Si при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе 6.15 М плотность тока была снижена с 50.8 до 5 мА/см<sup>2</sup> за счет дополнительного сопротивления величиной около 650 Ом. За 80 мин образовался ровный слой  $por$ -Si толщиной около 30 мкм. Аналогично на  $n$ -Si плотность тока была снижена с 13.5 до 5 мА/см<sup>2</sup> за счет ввода дополнительного сопротивления около 100 Ом. За 15 мин образовался ровный слой  $por$ -Si толщиной около 5 мкм. В случае  $n$ -Si скорость процесса может быть уменьшена также и за счет снижения освещенности образца.

Были поставлены контрольные эксперименты с целью выяснить, не образуется ли  $por$ -Si в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  по „химическому“ механизму, т.е. без замыкания электрической цепи. Образцы кремния помещались в электролит с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.0 М и 6.16 М на 30 мин. Ни в одном из экспериментов образование  $por$ -Si обнаружено не было.

Свойства образцов  $por$ -Si, полученных путем электролиза без внешнего источника тока, несколько отличаются от свойств образцов, полученных обычным способом. При тех же плотности тока и времени травления первые характеризуются меньшей (на 20–30%) толщиной, но значительно более интенсивной ( $\sim$  в 2 раза) фотолюминесценцией.

Спектры ФЛ образцов, приготовленных путем электролиза без внешнего источника тока, также отличаются от спектров образцов, полученных обычным способом. На рис. 4 приведены типичные спектры ФЛ двух образцов, полученных при протекании одинакового количества кулонов, кривая 1 — с внутренним источником



**Рис. 4.** Спектры квазистационарной фотолюминесценции образцов  $por$ -Si, полученных при прохождении одинакового количества электричества. 1 — с внутренним источником тока, 2 — с внешним источником тока.

тока, кривая 2 — с внешним источником и обычным электролитом. Видно, что спектр 1 характеризуется более узкой полосой ФЛ (полуширина 140 нм против 190 нм у спектра 2), а максимум его сдвинут на 30 нм в сторону коротких длин волн. Подчеркнем, что сужение спектра произошло со стороны больших длин волн. В соответствии с квантово-размерной теорией формирования  $por$ -Si это означает уменьшение относительного количества более крупных кристаллитов.

Мы полагаем, что различия в спектрах ФЛ обусловлены присутствием в использованном нами электролите окислителя — перекиси водорода, окисляющей и растворяющей часть образующихся кристаллитов  $por$ -Si. Об этом свидетельствует меньшая толщина полученных слоев  $por$ -Si при одинаковом количестве прошедшего электричества. Причем растворению в первую очередь подвергаются не более мелкие, а более крупные кристаллиты. Такой характер растворения кристаллитов находится в согласии с положениями, высказанными в [6,7]. С увеличением ширины запрещенной зоны кристаллита прочнее становятся межатомные связи в нем, и увеличивается его химическая и, в том числе, коррозионная устойчивость. Кроме того, в результате квантово-размерного расширения запрещенной зоны кристаллитов их электрическое сопротивление становится тем больше, чем меньше их размеры. Это приводит к перераспределению тока короткого замыкания, уменьшая растворение наиболее мелких кремниевых агрегатов.

## 5. Заключение

Разработан новый достаточно простой электролитический способ получения  $por$ -Si без внешнего источника тока только за счет электродной разности потенциалов электрохимической ячейки. Исследованы особенности образования  $por$ -Si по предлагаемой методике, и даны объяснения наблюдаемых при этом закономерностей.

Выявлены различия в свойствах *por-Si*, полученного по вновь разработанной и традиционной методикам.

Показано, что введение перекиси водорода в обычный электролит не приводит к образованию *por-Si* по химическому механизму (без протекания тока), но позволяет осуществить формирование слоя *por-Si* при электролизе с внутренним источником тока.

Работа выполнена при частичной поддержке программ „Физика твердотельных наноструктур“ и „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума РАН, а также фонда РФФИ „Научная школа“ (№ 00-15-96750).

## Список литературы

- [1] G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [2] A. Uhler. *Bell Syst. Techn. J.*, **35**, 333 (1956); L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990); V. Lehmann, U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [3] R.M. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R.P. Vasquez. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 995 (1992); J.L. Coffey. In: *Properties of Porous Silicon*, ed. by L.T. Canham (London, INSPEC, 1997) ch. 1.3.
- [4] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. *Электрохимия полупроводников* (М., Наука, 1965) с. 28. [V.A. Myamlin, Yu.V. Pleskov. *Electrochemistry of Semiconductors* (N.Y., Plenum Press, 1967)].
- [5] D. Brumhead, L.T. Canham, D.M. Seekings, P.J. Tufon. *Electrochem. Acta*, **38**, 191 (1993).
- [6] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **34**, 1130 (2000).
- [7] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. *ФТП*, **34**, 1386 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Electrolytic method of porous silicon fabrication using internal current source

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

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

**Abstract** A new method of porous silicon fabrication is suggested using a potential difference which arises between silicon wafer and platinum counter-electrode in an electrolyte. Adding of hydrogen peroxide to the hydrofluoric acid-ethanol electrolyte permits to control current density of the process and to fabricate photoluminescent layers without external bias.