

## Предельная толщина стенок пор, формирующихся в процессах анодного травления сильнолегированных полупроводников

© Г.Г. Зегря,<sup>1</sup> В.П. Улин,<sup>1</sup> А.Г. Зегря,<sup>1</sup> В.М. Фрейман,<sup>1</sup> Н.В. Улин,<sup>1</sup> Д.В. Фадеев,<sup>2</sup> Г.Г. Савенков,<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>АО „Муромский приборостроительный завод“,  
602205 Муром, Владимирская обл., Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: zegrya@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2022 г.

Принято к публикации 19 ноября 2022 г.

С уменьшением толщин стенок, разделяющих пространство пор в пористых полупроводниках, потенциальная энергия взаимодействия в них электрона с донором (или дырки с акцептором) может становиться больше кинетической энергии свободного носителя заряда. Как следствие, такие прослойки теряют проводимость и переходят в состояние диэлектрика (фазовый переход Мотта). Применительно к условиям электрохимического порообразования это означает, что при сближении в ходе анодного травления каналов пор на расстояние, при котором протекание тока по разделяющей их стенке прекращается, потенциал ее поверхности перестает определяться внешним электрическим смещением и электрохимический процесс, приводящий к дальнейшему уменьшению толщины такой стенки, останавливается. Получены выражения для предельной толщины стенок пор, образующихся в вырожденных полупроводниках  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. В отличие от известной модели, связывающей потерю проводимости стенками пор с объединением слоев объемного заряда, предлагаемая модель позволяет непротиворечиво объяснить экспериментальные данные для кремния как  $n$ -, так и  $p$ -типа проводимости с уровнями легирования выше  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

**Ключевые слова:** лимитация толщин, порообразование, кремний, донор, акцептор.

DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54504.224-22

### Введение

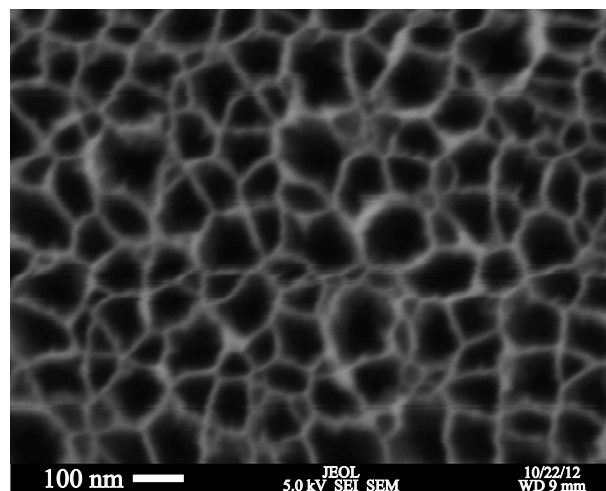
Процесс электрохимического порообразования, наблюдаемый в кристаллах кремния и в других достаточно широкозонных алмазоподобных полупроводниках, уже более шестидесяти лет остается предметом непрекращающихся дискуссий с различными и часто противоречивыми интерпретациями [1–8]. Суть явления состоит в том, что при подаче не слишком высокого анодного смещения на монокристаллический полупроводниковый электрод, находящийся в электролите с подходящим анионным составом, процесс электрохимического травления развивается не на всей поверхности электрода, а во множестве спонтанно возникающих дискретных областей нано- или микрометровых размеров, углубляющихся затем в объем кристалла и дающих начало системе протяженных ветвящихся каналов — пор. При достаточно продолжительном течении этого процесса в кристалле формируется стационарный фронт дискретного травления, оставляющий за собой макроскопически однородный слой пористого материала, характеризующегося определенными поперечными размерами пор и разделяющих их перегородок из непрореагировавшего

материала полупроводника. В порах, как правило, сохраняется также часть продуктов происшедшей электрохимической реакции. Физико-химические свойства полученных таким образом пористых сред могут кардинально отличаться от свойств исходных материалов. Возникающие различия напрямую зависят от толщины стенок пор, величины их удельной поверхности и характера адсорбционного покрытия, определяющих вклад поверхностной энергии в величину химического потенциала модифицированного кристалла. В тех случаях, когда перегородки пор достигают нанометровых размеров, при которых на структуру энергетических зон полупроводника начинают влиять квантоворазмерные эффекты, пористые полупроводники приобретают уникальные характеристики, несвойственные исходным материалам (например, люминесцирующий и взрывающийся в контакте с окислителями кремний [9–11]). Поэтому так важно понимание природы самоорганизующихся процессов порообразования и тех критериев, которые определяют стационарные размеры пор и сохраняющихся между ними перегородок.

Что касается стационарного размера стенок пор в слоях, формирующихся в устоявшемся режиме травления, после завершения стадии интенсивного ветвления прорастающих с поверхности первичных каналов, то

этот размер по всеобщему согласию, независимо от взглядов на механизм порообразования, должен совпадать с размером, при котором в стенках пор не остается свободных носителей заряда. В этом случае при подаче смещения от внешнего источника ни перенос дырок к поверхности сохраняющихся кристаллических прослоек, ни сдвиг их потенциала относительно существующего в порах электролита оказываются невозможными. Наиболее очевидной из вероятных причин потери проводимости стенок пор является смыкание областей объемного заряда, возникающих у их поверхности со стороны соседних пор. Действительно, в мезо- и макропористых слоях, образующихся в умеренно легированных кристаллах кремния и других полупроводников *n*-типа проводимости, обычно наблюдается примерное соответствие оцениваемых толщин стенок пор удвоенной толщине слоя объемного заряда у поверхности исходного кристалла с данным уровнем легирования [6]. Однако в эту модель не вписывается тот факт, что однородные мезопористые слои с толщинами стенок пор от единиц до десятков нанометров образуются и в сильнолегированном вырожденном кремнии как *n*-, так и *p*-типа проводимости так же, как и в вырожденном  $n^+\text{GaAs}$  и  $n^+\text{InP}$ . В этом случае у поверхности таких металлизированных полупроводниковых кристаллов слоя объемного заряда, лишенного свободных носителей заряда, практически не должно существовать, поскольку все падение потенциала на межфазной границе должно локализоваться в слое Гельмгольца [12]. Если для вырожденного *n*-полупроводника, анодно-поляризованного в электролите, можно еще говорить о существовании у поверхности области дэбаевского экранирования с толщиной  $L_D = (\epsilon kT / 2e^2 n)^{1/2}$  (где  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость кремния,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $e$  — заряд электрона,  $n$  — концентрация электронов), то для вырожденного полупроводника *p*-типа проводимости поверхностное обеднение носителями заряда в этих условиях в принципе невозможно. Тем не менее и в вырожденном кремнии *p*-типа проводимости при анодировании в HF-электролитах формируются однородные мезопористые слои с минимальными толщинами стенок пор в несколько нанометров (рис. 1), что ставит под сомнение общность модели стенок пор, как области смыкающихся слоев объемного заряда.

Более того, известно, что в HF-содержащих растворах поверхность кремния либо гидрируется [13], либо в условиях анодной поляризации терминируется атомами хемосорбированного фтора. Таким образом, в любом случае поверхность кремния независимо от типа и уровня легирования оказывается пассивированной более электроотрицательными атомами, замыкающими оборванные связи кремния. Следовательно, пиннинга уровня Ферми на поверхностных состояниях, лежащих в запрещенной зоне травящегося кристалла кремния возникать не должно, и соответственно не должно существовать и связанного с ним изгиба зон. Даже,



**Рис. 1.** Структура поверхности отрыва от подложки слоя пористого кремния толщиной  $\sim 150 \mu\text{m}$ , образовавшегося на пластине (001) Si *p*-типа проводимости с концентрацией дырок  $2 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ .

если предположить, что в процессе травления периодически возникают некомпенсированные оборванные связи и соответствующие им поверхностные состояния, остановка или замедление травления ведет к их исчезновению и восстановлению проводимости внешнего слоя кристалла.

Кроме того, сам факт однородно распределенного дискретного травления кристаллов вырожденных полупроводников обоих типов проводимости противоречит основному условию всех выдвигавшихся до недавнего времени моделей анодного порообразования, требующему избирательной доставки дырок валентной зоны полупроводника из объема кристалла ко дну пор или же столь же селективной генерации их на границе раздела с электролитом.

В работах [14–16] нами была предложена альтернативная модель анодных процессов, ведущих к порообразованию в полупроводниках, не требующая прямого участия дырок валентной зоны в дискретном травлении кристалла. Такое травление рассматривается как следствие протекания многочастичных, кооперативных реакций, развивающихся с участием хемосорбированных поверхностью кристалла анионов при превышении определенного для данной комбинации полупроводник–анион порогового значения скачка потенциала в слое Гельмгольца. При этом пороговое значение скачка потенциала для начала протекания кооперативных реакций нуклеофильного замещения, с синхронной атакой компактных групп хемосорбированных анионов-нуклеофилов на антисвязывающие или несвязывающие (в зависимости от положения их уровней в зоне проводимости полупроводника) орбитали координационно-насыщенных атомов приповерхностного слоя кристалла, оказывается ниже скачка потенциала, инициирующего начало обычного процесса анодного травления с захватом дырок отделяющимися

от поверхности атомами решетки. Однако и в этом случае открытым остается вопрос о физической причине потери проводимости прослойками, сохраняющимися между порами, прорастающими вглубь кристалла вырожденного полупроводника.

## 1. Условия отсутствия электропроводности в тонких слоях вырожденных полупроводников

Рассмотрим вырожденный кремний на примере донорной примеси. Если электрон локализован на донорном центре, то он описывается водородоподобной волновой функцией и имеет определенную энергию связи  $E_D$ . Если концентрацию примесей непрерывно увеличивать, то начиная с некоторой концентрации, волновые функции электронов, локализованных на донорах, начинают перекрываться. Это означает, что электроны, локализованные на центрах, начинают взаимодействовать друг с другом. В результате связанное состояние электрона на доноре исчезает и электроны выталкиваются в зону проводимости. Это состояние соответствует случаю сильно легированного полупроводника, а проводимость носит металлический характер, и слабо зависит от температуры [17–19].

При этом сколько электронов в зоне проводимости (дырок в валентной зоне), столько же хаотически расположенных ионизованных донорных (акцепторных) центров. Эти случайно расположенные заряженные центры создают в решетке флуктуирующий потенциал, влияющий на движение электронов. При низких температурах оказывается, что чем больше концентрация примесей в вырожденном полупроводнике, тем меньше поле примесей влияет на проводимость носителей заряда. Определяющую роль в этом случае играет соотношение между кинетической энергией электронов  $K_{e,h}$  и их потенциальной энергии в поле примесей  $U = e^2/(\epsilon r)$ , где  $r$  — расстояние до ближайшего центра. Если  $K_{e,h} \gg U$ , то электроны не чувствуют поле заряженных примесей и движутся почти свободно. Так как носители заряда вырождены, они заполняют состояния в зоне проводимости до уровня химического потенциала  $\mu$ . При этом максимальная кинетическая энергия электрона порядка энергии Ферми:  $K_{e,h} \approx E_{Fe,h}$ . В случае сильного легирования расстояние до ближайшего центра  $r \sim N^{-1/3} = n^{-1/3}$ , где  $N$  — концентрация примесей,  $n$  — концентрация электронов [17]. Если концентрация примесей такова, что  $r \sim N^{-1/3} < d$ , где  $d$  — толщина стенки, то в выражении для потенциальной энергии  $U$  мы можем заменить  $r$  на  $d$ :

$$U = \frac{e^2}{\epsilon d}. \quad (1)$$

Энергия Ферми зависит от концентрации носителей заряда и равна

$$E_{Fe,h} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}}(3\pi^2 n_{e,h})^{2/3}. \quad (2)$$

Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m_{e,h}$  — эффективная масса электрона (дырки),  $n_{e,h}$  — концентрация электронов ( $n_e$ ) и дырок ( $n_h$ ). Выражение (2) справедливо для сильно вырожденного полупроводника, когда  $\mu \gg kT$  и функция распределения частиц  $f(\epsilon)$  заменена ступенькой [17].

В процессе электрохимического травления кремния, при уменьшении пространственных размеров слоя кремния, в нашем случае при уменьшении толщины стенок пор, энергия связи электрона с ионизованными донорами возрастает с уменьшением толщины стенки  $d$ . При некоторой толщине стенки  $d_{cr}$  потенциальная энергия электрона (дырки) в поле примеси равна кинетической энергии

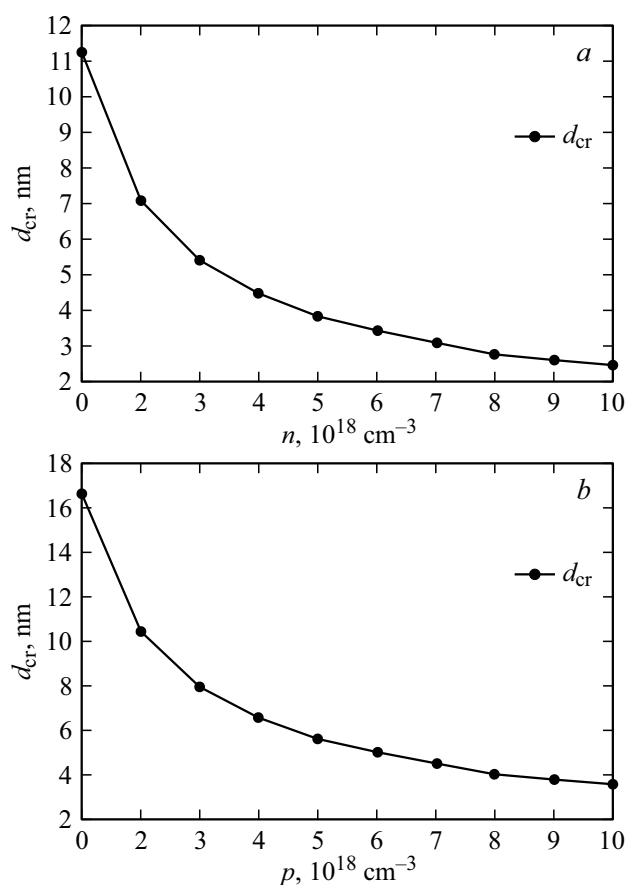
$$\frac{e^2}{\epsilon d_{cr}} = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}}(3\pi^2 n_{e,h})^{2/3}. \quad (3)$$

При толщине стенки  $d < d_{cr}$ , потенциальная энергия взаимодействия электрона с донором в стенках пор становится больше кинетической энергии носителей заряда. При этих условиях в системе происходит фазовый переход металл–диэлектрик (фазовый переход Мотта) [17–19]. В результате электрический ток в системе блокируется, и процессы травления в пространстве между сближающимися порами прекращаются. Приведенные здесь рассуждения о взаимодействии электронов и заряженных доноров в стенках пор очевидно также справедливы для дырок и акцепторных примесей.

Следует отметить, что для электронов в кремнии минимум энергии расположен почти на краю зоны Бриллюэна и энергетический спектр не является сферически симметричным. Эффективная масса электрона вдоль оси симметрии  $\Delta(m_{||})$  отличается от эффективной массы в поперечном направлении ( $m_{\perp}$ ). В выражениях (2) и (3) для электронов входит эффективная масса плотности состояний  $m_d = (m_{||}m_{\perp}^2)^{1/3}$ .

Из условия (3) следует, что критическая толщина стенки  $d_{cr}$  зависит от концентрации носителей заряда, т.е. от исходной концентрации примесей в кремнии;  $d_{cr}$  убывает с ростом концентрации легирующей примеси.

На рис. 2 представлены зависимости минимально возможной толщины стенки пор  $d_{cr}$  от концентрации доноров (рис. 2, а) и от концентрации акцепторов в исходном кремнии (рис. 2, б). Как следует из приведенных рисунков, и в том и в другом случае стационарная толщина стенок убывает с ростом концентрации примесей. Причем при равной концентрации свободных носителей заряда в интервале  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  минимальная толщина стенок пор для кремния  $p$ -типа проводимости должна примерно в полтора раза быть больше, чем для кремния  $n$ -типа. Действительно, опыт показывает, что при уровне легирования исходных кристаллов кремния



**Рис. 2.** Зависимость минимальной толщины стенки пор  $d_{cr}$  от концентрации электронов (доноров) (а) и от концентрации (акцепторов) в исходном кремнии (б).

$\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  пористые слои с высокой пористостью ( $> 70\%$ ), полученные на  $p$ -подложках, остаются при высыхании на воздухе механически стабильными, тогда как слои, полученные на подложках  $n$ -типа, при высыхании разрушаются под действием сил поверхностного натяжения.

При построении графиков были использованы следующие параметры [20]:  $m_h = 0.5m_0$ ,  $m_{||} = 0.98m_0$ ,  $m_{\perp} = 0.19m_0$ ,  $\varepsilon = 11.7$ .

## Заключение

В работе выявлены зависимости минимальных толщин стенок пор, прорастающих в кристаллы вырожденных полупроводников в ходе их стационарного электрохимического травления, от концентрации легирующей примеси.

При сокращении пространства между продвигающимися вглубь кристалла каналами пор потенциальная энергия взаимодействия электрона с донором (или энергия взаимодействия дырки с акцептором) в стенках пор может становиться больше кинетической энергии носителей заряда. При этих условиях в системе происходит

фазовый переход металл–диэлектрик (фазовый переход Мотта) [17–19]. В результате электрический ток в системе блокируется, и процессы травления в пространстве между сближающимися порами прекращаются.

Получены выражения для критической толщины стенок пор в полупроводниковых материалах  $n$ - и  $p$ -типа проводимости, при наличии вырождения газа свободных носителей заряда (3).

Предложенная концепция лимитации толщин стенок пор в процессе электрохимического порообразования дополняет известную модель смыкания областей объемного заряда со стороны соседних пор и позволяет непротиворечиво объяснить формирование пористых слоев в сильнолегированных вырожденных полупроводниках.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] X.G. Zhang. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide* (Kluwer Academic Publishers NY., Boston-Dordrecht-London-Moscow., 2004)
- [2] Ed. by G. Korotcenkov. *Porous Silicon. From Formation to Application* (CRC Press, 2020), v. 1, 440 p.
- [3] L. Santinacci, T. Djenizian. *Comptes Rendus Chimie*, **11** (9), 964 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.06.004>
- [4] V. Parkhutik, Sol. St. El., **43**, 1121 (1999).
- [5] J.-N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn, F. Ozanam. *Mater. Sci. Eng. B*, 69–70, 1 (2000).
- [6] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B*, **69**, 11 (2000).
- [7] K.W. Kolasinski. *Surf. Sci.*, **603**, 1904 (2009). DOI:10.1016/j.susc.2008.08.031
- [8] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng.*, R39, 93–141 (2002).
- [9] P.M. Fauchet, J. von Behren. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **204**, R7 (1997).
- [10] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [11] D. Kovalev, V.Y. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (6), 068301/1 (2001).
- [12] Ю.Я. Гуревич, Ю.Я. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников* (Наука, М., 1983)
- [13] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 656 (1990).
- [14] В.П. Улин, С.Г. Конников. *ФТП*, **41** (7), 854, 867 (2007).
- [15] В.П. Улин, Н.В. Улин, Ф.Ю. Солдатенков, *ФТП*, **51**, 481 (2017).
- [16] В.М. Фрейман, Г.Г. Зегря, В.П. Улин, А.Г. Зегря, Н.В. Улин, Ю.М. Михайлов. *ЖТФ*, **89** (10), 1575 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2023.02.54504.224-22
- [17] Г.Г. Зегря, В.И. Перель. *Основы физики полупроводников* (Физматлит, М., 2009)

- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства сильнолегированных полупроводников* (Физматлит, М., 1979)
- [19] В.Ф. Гантмахер. *Электроны в неупорядоченных средах* (Физматлит, М., 2003)
- [20] *New Semiconductor Materials. Biology systems. Characteristics and Properties.* <http://www.matprop.ru/Si>