

Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей

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

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

(Получена 3 декабря 2003 г. Принята к печати 4 декабря 2003 г.)

Исследованы особенности образования толстых слоев пористого кремния на кремниевых подложках *n*-типа в гальваностатическом режиме. Обнаружен скачок на зависимостях напряжение–время в процессе анодирования при освещении видимым светом без ИК составляющей. Скачок сопровождается возникновением крупноблочного нарушенного слоя кремния. Показано, что эти эффекты связаны с недостаточной концентрацией дырок, необходимых для травления кремния. В результате механизм генерации неосновных носителей изменяется от радиационного на механизм лавинного пробоя.

1. Введение

Наиболее часто применяемым способом изготовления слоев пористого кремния (*por-Si*), известным еще с середины XX века [1], является анодное травление (анодирование) кремния в водных или водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты HF. При изготовлении слоев *por-Si* на подложках *n-Si* применяется интенсивное освещение кремниевой подложки, чаще всего белым светом. Освещение увеличивает приповерхностную концентрацию неосновных носителей заряда — дырок, без чего электрохимическое растворение кремния затруднено. Известно, что слои *por-Si* далеко не однородны по толщине. При микроскопическом изучении поперечных сколов уже при увеличениях в 500–800 крат во многих случаях видна четкая граница, разделяющая *por-Si* на две области, резко различающиеся как по цвету, так и по морфологии. Отмечается также, что эти два слоя обладают различными люминесцентными свойствами. Только верхний слой представляет собой конгломерат квантово-размерных кремниевых кристаллитов с характерными размерами порядка единиц нанометров (нанокристаллитов) и обладает интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра. Нижний слой — это макрокристаллический (или мезопористый) *por-Si* с размерами кристаллитов, превышающими 10 нм, и с фотолюминесценцией в инфракрасной (ИК) области спектра [2,3]. В [3] отмечается, что причиной образования двухслойной структуры *por-Si* служит интенсивное поглощение света в приповерхностной части образующегося *por-Si*.

Освещение подложки не только обеспечивает появление дырок, необходимых для травления, но и существенно влияет на многие физико-химические свойства образующегося *por-Si*, например на интенсивность и спектральный состав фотолюминесценции, причем независимо от типа проводимости кремния. Причины и механизм такого влияния освещения на рост *por-Si* были рассмотрены в [4,5],

В настоящей работе предпринимается попытка сопоставить некоторые особенности роста толстых слоев *por-Si* на подложках *n-Si* с характером освещения кремния при его анодировании.

2. Условия выполнения экспериментов

Работа выполнялась с использованием химико-механически полированных подложек *n-Si* (100) с удельным сопротивлением 2–3 Ом · см.

Электрический контакт к образцам обеспечивался путем химического осаждения меди на обратную (нерабочую) сторону образцов. В качестве электролита применялась смесь 48-процентной HF с этиловым спиртом в соотношении 1 : 1. Контрэлектрод был выполнен в виде спирали из платиновой проволоки. Все эксперименты выполнялись при постоянной плотности анодного тока, т.е. в гальваностатическом режиме, автоматически поддерживаемом с помощью стабилизатора тока (потенциостата). В ходе электролиза измерялся и регистрировался электродный потенциал анода или напряжение на электролизере. Предпочтение отдавалось второму методу, как более простому в исполнении.

В качестве источников света применялись осветители с галогенными или вольфрамовыми лампами. В большинстве экспериментов ИК область спектрального состава излучения (с длиной волны более 0.65 мкм) обрезалась с помощью стеклянного светофильтра СЗС-23. Максимальная освещенность образцов составляла около 0.1 Вт/см². Для уменьшения освещенности применялись нейтральные стеклянные фильтры.

3. Результаты экспериментов

3.1. Напряжение на электролизере и внешний вид образцов

В режиме разомкнутой цепи и при отсутствии освещения величина напряжения на электролитической ячейке V_{el} определяется электродвижущей силой (эдс) гальванического элемента Si/электролит/Pt. При освещении

[¶] E-mail: Dmitri.Goryachev@mail.ioffe.ru

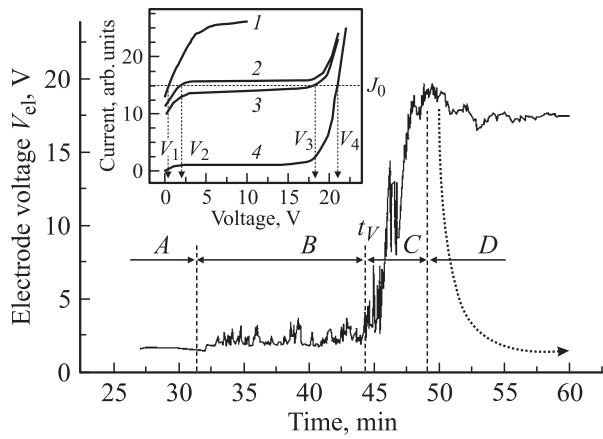


Рис. 1. Зависимость напряжения на электролизере от продолжительности электролиза, *n*-Si, плотность тока 15 мА/см², освещенность 0.92 от максимальной, ИК область спектра отрезана светофильтром СЗС-23. Участок кривой *A* на рисунке показан не полностью. На вставке — обратные ветви вольт-амперной характеристики фотоиода; пояснения — в тексте.

образца величина V_{el} изменяется на величину стационарной фотоэдс.

В ходе электролиза и при освещении образца напряжение на электролизере автоматически устанавливается на уровне от десятых долей до единиц вольта (плюс на Si) и практически остается стабильным до определенного момента времени t_V , когда происходит быстрое возрастание напряжения до десятков вольт. Типичная зависимость напряжения на электролизере V_{el} от продолжительности электролиза t приведена на рис. 1.

Видно, что в течение первых 30 мин напряжение на электролизере не изменяется, оставаясь на уровне около 2 В (участок кривой *A*). Затем возникают хаотические выбросы (всплески) напряжения (участок *B*), а начиная с момента времени t_V , происходит быстрый, в течение 3–4 мин подъем (скачок) напряжения более чем на 16 В (участок *C*). В это же время происходят изменения внешнего вида образца. Поверхность из гладкой, блестящей и почти черной становится матовой (бархатистой) и светло-желтой. В дальнейшем напряжение постепенно стабилизируется на уровне 17–18 В, и колебательный режим сменяется медленным и плавным изменением напряжения обычно в сторону его понижения (участок *D*). На этом участке освещение практически не влияет на величину V_{el} .

Важно отметить, что указанные зависимости напряжения от продолжительности электролиза имеют место только в том случае, если используемый при этом „белый“ свет не содержит ИК составляющей, начиная с длин волн порядка 0.65 мкм. В противном случае напряжение на электролизере остается на уровне нескольких вольт, и скачок напряжения не наступает. Более того, если включить ИК подсветку после скачка напряжения (т.е. на участке *D*), то напряжение снижается до значительных, характерных для участка *A* (пунктир на рис. 1).

Увеличение анодной плотности тока J уменьшает время наступления скачкообразного изменения напряжения t_V (рис. 2, кривая 1) и увеличивает величину напряжения на участке кривой *A* (рис. 2, кривая 2, $V_{el}(A)$). Характер этих зависимостей близок к экспоненциальному. В то же время после наступления скачка напряжения величина V_{el} от плотности тока практически не зависит.

Интенсивность освещения образца также оказывает значительное влияние на ход электролиза. Время наступления скачка t_V увеличивается с ростом освещенности (рис. 3, кривая 1). Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, эту зависимость также можно интерпретировать как экспоненциальную. Величина $V_{el}(A)$ экспоненциально уменьшается с ростом освещенности (рис. 3, кривая 2).

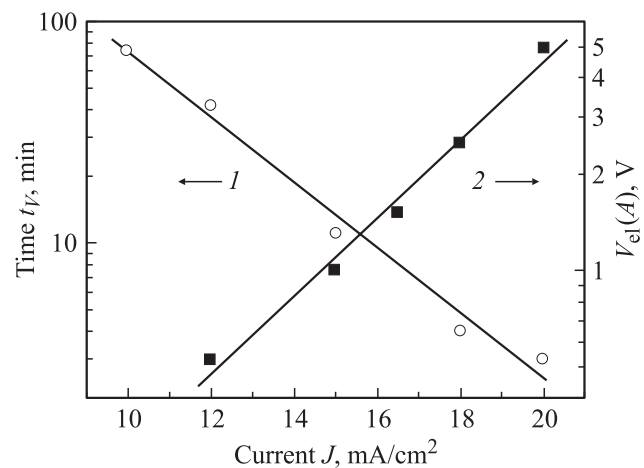


Рис. 2. Зависимости от плотности тока времени наступления скачка напряжения (1) и начального напряжения (2) на электролизере, соответствующего участку *A* на рис. 1. Кремний *n*-типа, освещенность 0.75 от максимальной, ИК область спектра отрезана.

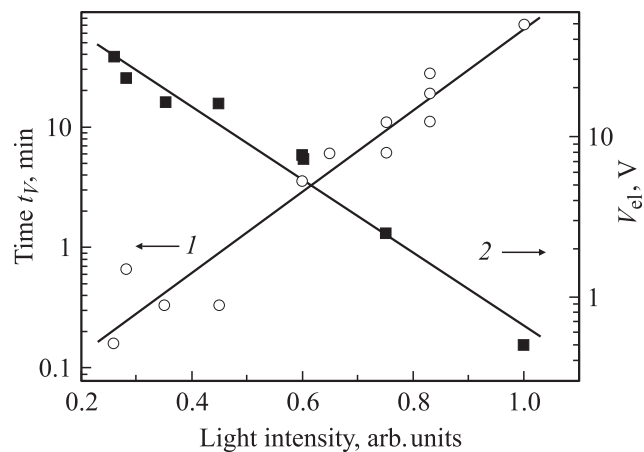


Рис. 3. Зависимости времени наступления скачка напряжения (1) и начального напряжения на электролизере (2) от освещенности. Кремний *n*-типа, плотность тока 15 мА/см², ИК область спектра отрезана.

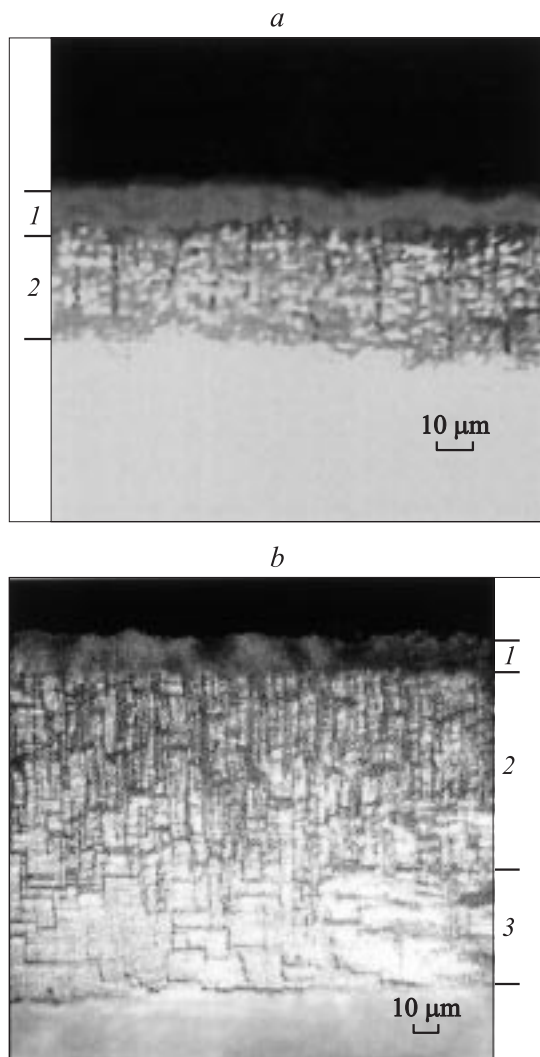


Рис. 4. Фотографии поперечных сколов образцов. *a)* Стадия образования *por-Si* до скачка потенциала ($t \approx 20$ мин): 1 — верхний бесструктурный рыхлый слой, 2 — второй слой со столбчатой структурой. *b)* Результат более длительного электролиза, $t = 90$ мин: 1 и 2 — те же слои, 3 — третий слой с горизонтальной „блочной“ структурой.

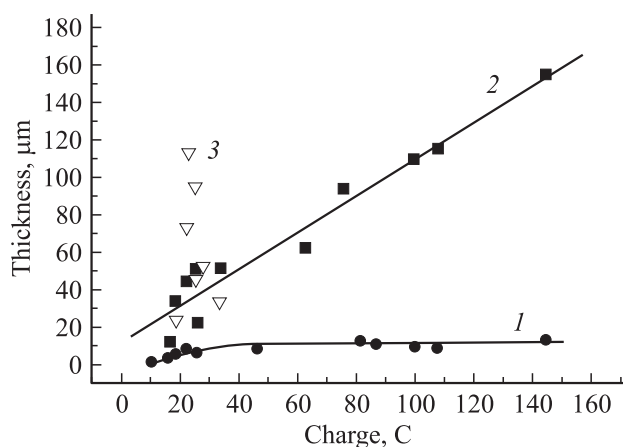


Рис. 5. Изменение толщины слоев *por-Si* в зависимости от количества прошедшего электричества: 1 — верхний слой, 2 — второй и 3 — третий слой.

3.2. Толщина и характер слоев *por-Si*

Микроскопические исследования сколов образцов показали, что на всех образцах образуется двухслойная структура *por-Si*, причем независимо от того, имела ли в спектральном составе используемого света ИК составляющая и наблюдался ли в ходе электролиза скачок напряжения.

Верхний слой *por-Si* обладает хаотической рыхлой структурой. Под ним располагается второй слой, пронизанный многочисленными вертикальными каналами-порами, диаметр которых составляет сотни нанометров (столбчатая структура) (см. рис. 4, *a*). Нижняя граница этого слоя может быть выражена нечетко (рис. 4, *b*). При общей толщине исследованных образцов от 8 до 175 мкм толщина верхнего слоя варьируется в сравнительно узких пределах — от 1–2 до 20 мкм. Имеется определенная связь между количеством прошедшего электричества Q и толщиной слоев *por-Si*. В то время как толщина верхнего слоя после прохождения 50–80 Кл более не увеличивается, стабилизируясь на уровне 15–20 мкм (рис. 5, кривая 1), толщина нижнего слоя увеличивается с ростом Q практически линейно (рис. 5, кривая 2). Отметим, что после наступления скачка напряжения освещение перестает оказывать заметное влияние на скорость образования *por-Si*, и далее увеличение его толщины происходит в темноте с той же скоростью, что и при освещении.

В ряде случаев под вторым слоем *por-Si* со столбчатой структурой можно наблюдать образование еще одного — третьего слоя. Он представляет собой конгломерат крупных (микронных размеров) блоков-кристаллитов. Они могут располагаться как хаотически, так и в виде наклонных или даже горизонтальных слоев (рис. 4, *b*). По нашим первоначальным наблюдениям, этот слой начинает образовываться примерно в то же время, когда наблюдается скачок напряжения на электролизере. Однако если продолжать электролиз далее, то через 30–40 мин после наступления скачка напряжения третий слой начинает постепенно исчезать. В результате третий слой обнаруживается в сравнительно узком интервале прошедших кулонов, что иллюстрируют точки 3 на рис. 5.

4. Обсуждение результатов

Рассмотрим описанные выше экспериментальные результаты, исходя из основных закономерностей образования *por-Si* и характера поглощения света в образующемся слое *por-Si*.

Экспоненциальный характер зависимости V_{el} от плотности тока (рис. 2) свидетельствует о том, что преобладающий вклад в нее вносят скачки электродных потенциалов на межфазных границах электрод/электролит и в области пространственного заряда (ОПЗ) кремния, а не омическое падение напряжения в электролите или в объеме образца. Однако скачки потенциалов на

межфазных границах в пределах применявшихся нами плотностей тока не могут превышать десятых долей вольта. Отсюда следует, что возрастание напряжения до 15–20 В на участке *C* связано прежде всего со скачком потенциала в ОПЗ полупроводника.

Поведение напряжения в процессе образования пористого слоя — всплески напряжения на участке *B* и скачок напряжения на участке *C* — можно объяснить, исходя из того, что граница раздела полупроводник/электролит представляет собой выпрямляющий контакт, по свойствам близкий к диоду Шоттки, и используя модель фотодиода при обратном смещении.

Благодаря поглощению света в растущем слое пористого кремния освещенность ОПЗ кристаллической подложки Si с увеличением толщины *por*-Si постепенно уменьшается, что приводит к снижению темпа генерации носителей. На вставке к рис. 1 схематически показаны обратные ветви вольт-амперной характеристики фотодиода при разных освещенностях: при большой освещенности границы полупроводник/электролит (кривая 1), при некоторой „критической“ освещенности (2), при несколько меньшей освещенности, недостаточной для обеспечения процесса дырками (3), и темновая кривая (4).

При выбранном токе J_0 и большой освещенности подложки рабочая точка диода соответствует малому напряжению на электрохимической ячейке V_1 . При постепенном уменьшении освещенности за счет поглощения света в растущем пористом слое система входит в режим, когда, в идеале, образуется в точности столько дырок, сколько необходимо для стабилизации тока на уровне J_0 (кривая 2 и потенциал V_2). Теперь при дальнейшем весьма малом уменьшении освещенности наступает переход к кривой 3, когда для обеспечения заданного тока J_0 потенциостат увеличивает приложенное напряжение. При этом, как видно из рисунка, рабочая точка оказывается на начальном участке лавинного пробоя, а напряжение увеличивается до V_3 . В пределе — в темноте — устанавливается напряжение V_4 , соответствующее лавинному пробую.

Участок *A* на рис. 1 соответствует высокой освещенности границы электролит–полупроводник (кривая 1 на вставке), когда количество генерируемых светом дырок существенно больше, чем необходимо для обеспечения заданного тока J_0 . Участок *B*, на котором наблюдаются флуктуации потенциала при заданном токе J_0 , соответствует „критическому“ режиму травления (кривая 2). При этом начинают сказываться флуктуации освещенности образца, вызванные, например, газовойделением на кремниевом электроде или конвективными потоками в электролите. Участок *C* — это режим явной нехватки генерированных светом дырок, когда происходит переход к режиму лавинного пробоя. Здесь также сказываются флуктуации освещенности, проявляющиеся в возврате к меньшему потенциалу при случайном увеличении освещенности (часть тока обеспечивается световой генерацией носителей, недостающая — лавинной генера-

цией). Участок *D* соответствует режиму очень низкой освещенности, в пределе — полной темноте на границе электролит/полупроводник.

В принципе поддержание тока J_0 в условиях недостаточной освещенности подложки может быть обеспечено не только за счет лавинного пробоя. Рост напряженности электрического поля на границе электролит/полупроводник (не только в ОПЗ, но и в слое Гельмгольца) может приводить к туннелированию электронов с находящихся в растворе ионов или атомов в зону проводимости кремниевой подложки. На аноде в этом случае должна протекать электрохимическая реакция, приводящая к высвобождению электронов. В качестве такого процесса может выступать разряд гидроксид-ионов воды согласно реакции $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. Но эта часть тока будет расходоваться не на растворение кремния, а на образование кислорода, что приведет к замедлению образования *por*-Si. Поскольку, согласно рис. 5, скорость образования основного (второго) слоя *por*-Si со временем не изменяется, следует признать, что главным механизмом генерации носителей на этом этапе электролиза является именно лавинная ионизация. При этом пропадает необходимость в дальнейшем освещении образца, и рост *por*-Si может продолжаться в темноте.

Из наших наблюдений следует, что с началом колебательного режима электролиза совпадает по времени образование третьего слоя *por*-Si. Толщина этого слоя может в несколько раз превышать толщину *por*-Si, соответствующую прошедшему количеству электричества и количеству растворенного при этом кремния. Более того, отсутствует какая-либо определенная зависимость толщины третьего слоя от количества прошедшего электричества (точки 3 на рис. 5). Это дает основания полагать, что „третий слой“ не является пористым кремнием в обычном понимании этого термина, а представляет собой механически нарушенный слой кремниевой подложки. Такой слой может возникать вследствие локальных электрических пробоев на дне пор в условиях, когда световая генерация носителей оказывается недостаточной для поддержания заданной плотности тока. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не произойдет кардинальное изменение механизма генерации носителей — переход к лавинной ионизации, которая обеспечивает дальнейший рост *por*-Si. При этом рост второго слоя происходит за счет растворения нарушенного ранее слоя подложки, что приводит к постепенному уничтожению „третьего слоя“.

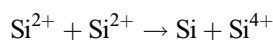
Отметим еще раз, что все сказанное выше относится к случаю, когда образец подсвечивается светом, не содержащем ИК составляющей. В противном случае ИК свет достаточно свободно проходит сквозь слой *por*-Si и обеспечивает необходимый темп генерации носителей тока в подложке и образование второго мезопористого слоя. Характерный скачок напряжения при этом отсутствует.

Из этих выводов не следует, однако, что образование мезопористого кремния на подложках *n*-типа возможно

вообще без освещения. Как показывает опыт, наличие освещения на первых стадиях электролиза необходимо. В противном случае генерация носителей происходит не равномерно по всей поверхности кремния, а преимущественно в местах нарушения ее кристаллической структуры. На этих локальных участках плотность тока оказывается настолько большой, что происходит растворение кремния без образования *por-Si*. В то же время освещение выравнивает распределение концентрации носителей по поверхности. Более того, именно освещение в значительной степени обеспечивает получение нанопористого слоя, обладающего интенсивной фотолюминесценцией в видимой области спектра.

Таким образом, можно констатировать, что в процессе длительного электролитического травления *n-Si* с подсветкой образуется преимущественно мезопористый *por-Si*, не обладающий люминесцентными свойствами (второй слой). Верхний люминесцирующий слой образуется только в виде сравнительно тонкой пленки, толщина которой не превышает 10–20 мкм. Третий — нижний подслои *por-Si* образуется далеко не всегда. Как толщины отдельных слоев *por-Si*, так и их структурные особенности в значительной степени определяются интенсивностью и спектральным составом подсветки, используемой при травлении *n-Si* (кремния). В частности, морфология (образование) мезопористого слоя зависит от наличия или отсутствия ИК составляющей в подсветке. В первом случае растет обычный мезопористый слой, характеризующийся столбчатой или ветвистой (в зависимости от кристаллической ориентации подложки) структурой. В отсутствие ИК составляющей генерация необходимых для травления дырок перестает быть радиационной, что сопровождается образованием нарушенного (третьего) слоя, состоящего из конгломератов кремния микронного размера.

Что касается образования верхнего, не имеющего четко выраженной кристаллической структуры и интенсивно люминесцирующего слоя *por-Si*, то все изложенное выше и соображения, высказанные в [4,5], еще раз приводят нас к выводу, что этот слой состоит преимущественно из атомов кремния вторичного происхождения. Они образуются при обмене зарядами между ионами Si^{2+} в результате так называемого диспропорционирования ионов, детально описанного в [5]. Диспропорционирование ионов Si^{2+} происходит по схеме



и приводит к образованию аморфного и нанокристаллического кремния. Как было показано в [4], диспропорционирование ионов Si^{2+} значительно ускоряется под действием интенсивного освещения, поэтому оно имеет место преимущественно у поверхности *por-Si*, где освещенность максимальна. В то же время у поверхности *por-Si* может иметь место достаточно большая концентрация ионов Si^{2+} , так как ионы Si^{2+} , образующиеся у нижней границы *por-Si*, способны выходить к поверхности *por-Si* как за счет диффузии в электролите, так и

за счет конвективных потоков в электролите в крупных порах. Однако, чем толще становится слой *por-Si*, тем более затрудняется выход ионов Si^{2+} к поверхности *por-Si*, и поэтому утолщение верхнего слоя в ходе электролиза постепенно прекращается, что наглядно иллюстрирует рис. 5 (кривая 1). Эта же схема относится к образованию верхнего интенсивно люминесцирующего слоя *por-Si* на кремнии *p*-типа под действием света [5].

5. Заключение

При исследовании влияния параметров электролиза на рост толстых (более 10 мкм) слоев *por-Si* на подложках *n-Si* обнаружено, что использование видимого света без ИК составляющей приводит к возникновению скачка потенциала на электролизере во время анодирования и к появлению нарушенного слоя кремния значительной толщины. Это связано с изменением механизма генерации дырок, необходимых для травления кремния — вместо радиационной генерации неосновных носителей в ОПЗ кремниевой подложки возникает лавинный пробой и ионизация атомов кремния.

Показано, что морфологическая структура пористого кремния существенно зависит от интенсивности и спектрального состава применяемого при электролизе света. При этом подтверждены высказывавшиеся ранее предположения о вторичной природе кремния, образующего верхний нанопористый слой *por-Si*. Толщина этого слоя определяется интенсивностью освещения и возможностью выхода ионов Si^{2+} из глубины к поверхности *por-Si*.

Таким образом, при изготовлении толстых слоев *por-Si* на *n-Si* необходимо учитывать изменения в распределении поглощения света в образующейся структуре, а также различные механизмы генерации неосновных носителей заряда в подложке.

Работа выполнена при частичной поддержке программ „Физика твердотельных наноструктур“ Министерства промышленности и научных технологий РФ и „Низкоэнергетические квантовые структуры“ Президиума РАН, а также гранта Президента РФ „Ведущие научные школы“ (НШ 2223.2003.02).

Список литературы

- [1] A. Uhler. Bell Syst. Techn. J., **35**, 333 (1956).
- [2] C. Levy-Clement, A. Logoubi, M. Tomkiewicz. J. Electrochem. Soc., **141**, 958 (1994).
- [3] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang. IEEE Electron Dev. Lett., **14**, 317 (1993).
- [4] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **27**, 1961 (1993). [Semiconductors, **27**, 1078 (1993)].
- [5] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. ФТП, **34**, 1130 (2000). [Semiconductors, **34**, 1090 (2000)].

Редактор Л.В. Беляков

Formation of a porous silicon thick layer under the deficiency of minority charge carriers

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

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

Abstract Formation specifics of porous silicon thick layers during anodization of *n*-type silicon under galvanostatic conditions have been investigated. In the case of etching under illumination with the cut-off infrared the appearance of a potential jump at the time-voltage dependence was found out. The potential jump was accompanied with the growth of a large-block disrupted silicon layer. It has been shown that these effects are connected with a deficiency of minority charge carriers required for silicon etching. As a result a mechanism of the minority charge carriers generation changes from the light generation to the avalanche one.