

Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния

© В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин[†], Н.А. Давлеткильдеев, О.В. Кривоzubов, И.В. Пономарева

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
644018 Омск, Россия

(Получена 27 декабря 2007 г. Принята к печати 11 марта 2008 г.)

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности слоев пористого кремния на подложке *p*-Si, полученных анодным травлением в электролите с добавлением свободных галогенов (бром, йод) и галогенидов калия (KCl, KI). Установлено, что присутствие галогенов в электролите способствует формированию крупных пор диаметром до 150 нм. Механизм увеличения размеров пор при участии галогенов связывается с ростом концентрации свободных дырок за счет образования донорно-акцепторных пар при адсорбции галогенов на поверхности кремния.

PACS: 61.43.Gt, 68.55.Jk, 68.37.Ps

1. Введение

Одной из проблем использования слоев пористого кремния (ПК) в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров является достижение эффективного управления селективностью по отношению к газам. Избирательность сенсоров определяется морфологическими особенностями пористого слоя. Управляя размерами пор и модифицируя структуру их стенок, можно изготавливать газовые сенсоры как на легкие газы, так и на тяжелые летучие органические вещества.

Для получения слоев пористого кремния при анодном травлении используются электролиты на основе плавиковой кислоты, как чистой (концентрация 42% и выше), так и с добавлением воды и спиртов. Состав электролита подбирается в зависимости от ориентации поверхности, типа и концентрации легирующей примеси исходных пластин кремния. Образующийся слой ПК состоит из ансамбля связанных кремниевых нанокристаллитов, разделенных порами различных размеров. Верхний слой, как правило, имеет нанопористую структуру, нижний слой на границе с подложкой — макропористую. Толщина слоев ПК зависит от параметров подложки и режимов получения [1,2].

Адсорбция на кремнии химически активных молекул (NO₂, SO₂, H₂O, спиртов и т.д.) приводит к значительному изменению концентрации носителей заряда и электропроводности в слоях пористого кремния [3–10]. Особый интерес вызывает взаимодействие паров галогенов (Hal₂) с поверхностью кремния, приводящее к образованию сложных кластеров типа Hal–Si₄H₉ [9]. Вполне возможно, что такие кластеры могут формироваться на стенках пор и влиять на селективность сенсоров. Йод и бром, в контролируемых количествах добавляемые в электролит, по-видимому, могут влиять и на процессы порообразования. Так, например, адсорбция паров йода

на пористом кремнии приводит к росту концентрации свободных дырок (h^+) [6].

Цель настоящей работы состоит в разработке методики направленного изменения размеров пор при формировании пористых структур на кремнии. В работе решалась задача получения слоев ПК в электролитах с добавлением йода, а также брома и хлора. Ожидалось, что взаимодействие галогенов с поверхностью кремниевой подложки при анодном травлении должно приводить к образованию крупных пор.

2. Методика эксперимента

В работе использовались полированные пластины монокристаллического Si марки КДБ-0.005 с ориентацией (111) толщиной 300 мкм. Концентрация легирующей примеси бора составляла $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Анодное травление проводилось при плотности тока $j = 60 \text{ мА/см}^2$ и естественном освещении в электролите состава HF(42%):C₃H₇OH в соотношении 1:1. Галогены добавлялись в электролит в виде жидкого Br₂, а также I₂ (раствор в изопропиловом спирте) и в виде солей KCl, KI в количестве 1–50 мг/см³. Время травления составляло 6 мин, что обеспечивало толщину пористого слоя 14–15 мкм. Толщина слоев ПК измерялась на сколе пористой структуры с помощью металлографического микроскопа.

Исследование морфологии полученных слоев ПК проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (NT-MDT) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде на воздухе с использованием зондового датчика NSG10. Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялись с использованием программного модуля обработки изображений Image Analysis (NT-MDT). На основе анализа АСМ-изображений определялись следующие параметры: средняя высота рельефа поверхности R_{av} , средняя квадратичная

[†] E-mail: sten@obisp.oscsbras.ru, ross614@mail.ru

шероховатость поверхности R_{rms} , поверхностная пористость P_{surf} и средний характерный размер пор D_{por} .

Поверхностная пористость определялась как

$$P_{surf} = \frac{S_{por}}{S_{scan}},$$

где S_{por} — площадь изображения, занимаемого порами, S_{scan} — площадь всего изображения. Площадь, занимаемая порами на поверхности пористого слоя, определялась из анализа АСМ-изображений с использованием программного модуля Grain Analysis (NT-MDT). Модуль предназначен для анализа образцов типа „плоская горизонтальная поверхность с локально расположенными зернами или порами“. Характерный размер пор определялся путем измерения протяженности поры в различных направлениях и последующего усреднения по количеству измерений.

Исследование электрофизических характеристик пористого кремния проводили на структуре М-ПК-(*p*-Si)-М (М — металл). На данных структурах в условиях затемнения проводили измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) в диапазоне напряжений $U = \pm 4$ В при температуре 300 К. Перед измерением для устранения водяных паров образцы выдерживались в закрытом объеме, содержащем силикагель.

В качестве металлического контакта к пористому кремнию использовали пленку алюминия площадью $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ см², полученную методом резистивного напыления. Омический контакт к монокристаллическому кремнию создавался индий-галлиевой пастой.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены АСМ-изображения поверхности полученных пористых структур. В табл. 1 приведены параметры поверхности и сопротивления (R) пористых слоев, полученных при добавлении в электролит галогенов.

Видно, что увеличение концентрации (n) брома и йода в электролите приводит к заметному увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности слоев

Таблица 1. Параметры поверхности и сопротивление пористых слоев, полученных при добавлении в электролит свободных галогенов

Галоген	n , 10^{19} см ⁻³	R_{av} , нм	R_{rms} , нм	P_{surf} , %	D_{por} , нм	R , МОм
Br ₂	0.36	0.6	0.1	48	20	0.9
Br ₂	0.9	2.1	0.7	51	45	0.15
Br ₂	3.6	32.6	10.2	46	90	117
I ₂	0.24	3.2	0.9	56	40	0.08
I ₂	0.9	4.8	1.1	50	55	2.1
I ₂	9.5	15	5	52	140	9.8

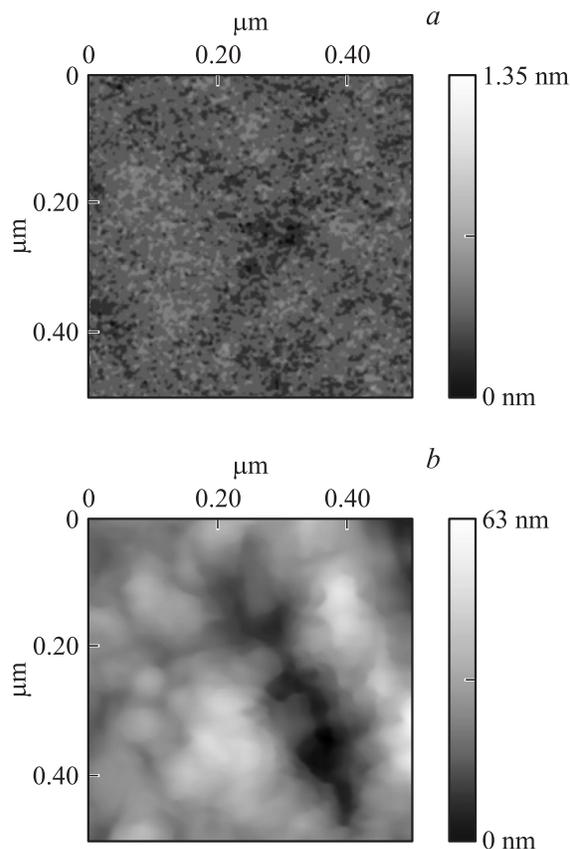


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пористого слоя для концентраций брома в электролите $n = 3.6 \cdot 10^{18}$ (а) и $3.6 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (b).

ПК и увеличению характерных размеров пор. При концентрации галогенов $\sim 4 \cdot 10^{19}$ см⁻³ размер пор достигает 100–150 нм. При этом поверхностная пористость имеет тенденцию к уменьшению (рис. 1, b, 2, b). При концентрациях галогенов выше 10^{20} см⁻³ наблюдается окисление слоев.

Вольт-амперные характеристики структур Al-ПК-(*p*-Si) с пористым кремнием, полученным с добавлением йода и брома, вплоть до максимального значения использованных концентраций оказались линейными. С ростом концентрации галогенов в электролите наблюдается существенное увеличение сопротивления структуры для случаев как йода, так и брома. Поскольку линейность вольт-амперной характеристики сохраняется, оказывается возможным определить сопротивление пленки пористого кремния (см. табл. 1).

При введении в электролит галогенидов калия KCl, KI процесс порообразования протекает несколько иначе (рис. 3, табл. 2). С увеличением концентрации солей в электролите от 1 до 25 мг/см³ образуется большое количество сравнительно небольших пор, размером $D_{por} = 25$ –60 нм. Вероятно, это связано с малым количеством свободного галогена, участвующего во взаимодействии с поверхностью кремния. Часть образу-

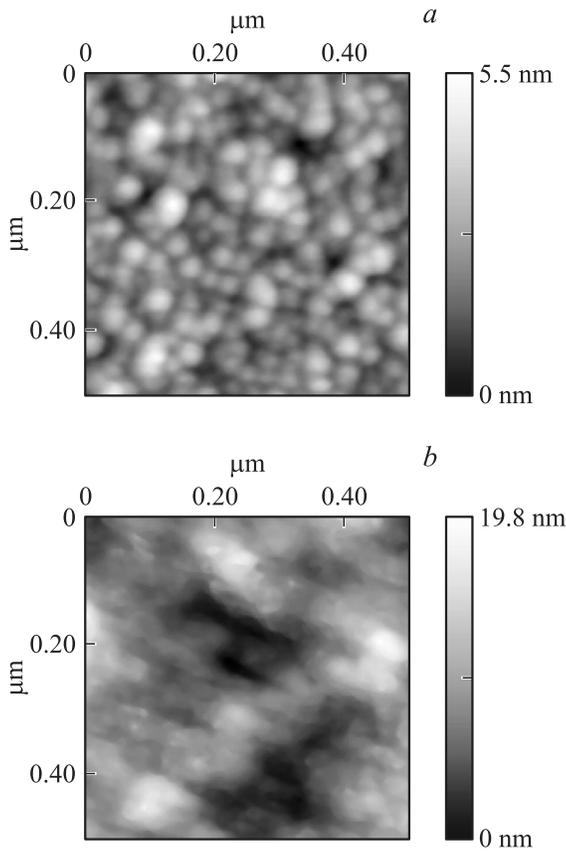


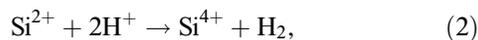
Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пористого слоя для концентраций йода в электролите $n = 2.4 \cdot 10^{18}$ (а) и $9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (b).

ющего в процессе электролиза галогена диффундирует в объем электролита. Характерный размер пор заметно увеличивается при концентрациях галогенида $n_* > 25 \text{ мг/см}^3$, особенно это проявляется при анодном травлении в электролите с добавлением KCl. Здесь возможна заметная адсорбция свободного галогена на уже образовавшемся тонком слое пористого кремния. При более высоких концентрациях галогенидов наблюдается окисление поверхности.

На начальном этапе образование пор может происходить за счет переноса заряда через межфазную границу кремний–электролит с захватом дырок [1]:



В дальнейшем ионы Si^{2+} либо взаимодействуют с ионами H^+ ,



либо участвуют в реакции диспропорционирования при адсорбции металлического кремния,



Образующийся на поверхности устойчивый по отношению к растворению вторичный кремний обеспечивает

Таблица 2. Параметры поверхности и сопротивление пористых слоев, полученных при добавлении в электролит галогенидов

Галогенид	n_* , мг/см ³	R_{av} , нм	R_{rms} , нм	P_{surf} , %	D_{por} , нм	R , МОм
KCl	1	0.8	0.2	44	60	1
KCl	26	18.1	5.7	47	90	15
KCl	50	32.3	10.2	49	120	0.01
KI	1	2.1	0.3	48	25	0.05
KI	25	1.8	0.5	54	30	0.002
KI	50	22.5	7.4	48	110	0.25

возникновение поверхностных неоднородностей в виде хаотически распределенных агрегатов из атомов Si. В промежутках между ними идет дальнейшее образование и углубление пор. Нарастание вторичного кремния в дальнейшем идет и на стенках пор, что в основном способствует росту пор вглубь.

Увеличение диаметров пор при воздействии элементарных йода и брома можно связать с адсорбцией галогена как на слоях вторичного кремния, так и на самих стенках пор. Это приводит к росту концентрации свободных дырок в обедненных носителями заряда сло-

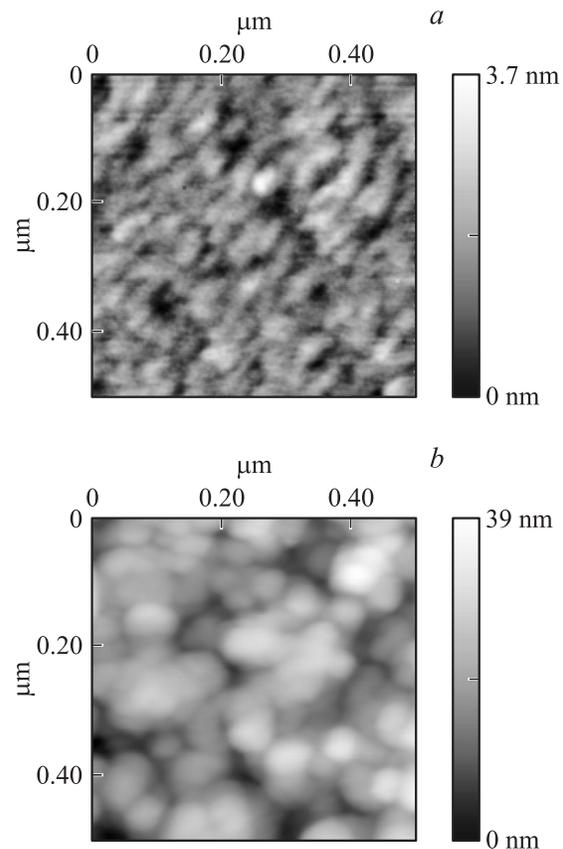
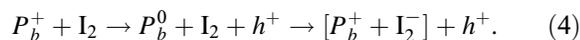


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пористого слоя для концентраций хлористого калия в электролите $n = 1$ (а) и 26 мг/см^3 (b).

ях. Так, в кремнии p -типа проводимости с концентрацией примеси бора $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ формирование дырок может происходить при пассивации P_b -центров (дефектов типа оборванной связи кремния на границе раздела Si/SiO₂). При этом образуются нейтральные комплексы с анионами I₂⁻ (на примере йода) [8]:



Электрофизические измерения показали отсутствие регулярной зависимости сопротивления структур от концентрации галогенидов (табл. 2), но в целом сопротивление структур (при идентичной геометрии измерений) ниже сопротивления структур, полученных при добавлении галогенов в чистом виде (ср. с табл. 1). Экспериментальные величины сопротивления полученных пленок пористого кремния, измеряемого от поверхности к подложке, значительно превышают ожидаемые значения при оценках этих величин исходя из предположения протекания тока по кремниевому скелетону и собственной проводимости кремния. Это свидетельствует в пользу того, что их сопротивление определяется не только сопротивлением кремниевого скелетона в пористой матрице, но также наличием изолированных нанокристаллов кремния и, вероятно, аморфных включений [11]. Из сравнения данных табл. 1 и 2 можно сделать вывод, что слои пористого кремния, полученные с добавлением галогенидов, содержат, по видимому, меньшее число кристаллических и аморфных включений.

4. Заключение

В работе можно выделить основные результаты:

— добавление свободных галогенов (брома и йода) в электролит в концентрациях $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ способствует формированию крупных пор с характерным размером 100–150 нм; это можно связать с образованием на стенках пор донорно-акцепторных пар $[P_b^+ - I_2^-]$, в результате чего в объеме образуются свободные дырки и размеры пор увеличиваются;

— добавление галогенидов калия (KCl и KI) в электролит ($1 - 25 \text{ мг/см}^3$) приводит к формированию большого количества в основном сравнительно небольших пор с характерными размерами 30–60 нм, что связывается с малой концентрацией свободных галогенов в процессе анодного травления;

— сопротивление структур М-ПК-(p -Si)-М определяется как сопротивлением кремниевого скелетона в пористой матрице, так и наличием изолированных нанокристаллов кремния и, возможно, аморфных включений.

Методика введения галогенов и их солей в состав электролита может оказаться полезной при получении пористого кремния, где требуется гибкое управление размерами пор и пористостью получаемых слоев.

Список литературы

- [1] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. ФТП, **34**, 1130 (2000).
- [2] Г.К. Мороз, А.В. Жерздев. ФТП, **28**, 949 (1994).
- [3] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [4] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. Comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Le'ronde, G. Sberveglieri. Mater. Sci. Eng. B., **69-70**, 210 (2000).
- [5] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ЖЭТФ, **126**, 857 (2004).
- [6] В.В. Болотов, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, В.Е. Кан. ФТП, **41**, 981 (2007).
- [7] Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **39**, 365 (2005).
- [8] А.С. Воронцов, Л.А. Осминкина, А.Е. Ткаченко, Е.А. Константинова, В.Г. Еленский, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТП, **41**, 972 (2007).
- [9] V. Barone, F. Leij, N. Russo, M. Toscano. Sol. St. Commun., **59**, 433 (1986).
- [10] A. Motohashi, M. Ruike, M. Kawakami, H. Aoyagi, A. Kinoshita, A. Satou. Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 4253 (1996).
- [11] С.П. Зимин. ФТП, **34**, 359 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

The effect of halogens on formation and properties of porous silicon layers

V.V. Bolotov, Yu.A. Sten'kin, N.A. Davletkil'deev, O.V. Krivozubov, I.V. Ponomareva

Institute of Semiconductor Physics (Omsk Branch), Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 644018 Omsk, Russia

Abstract Morphology of surface of porous p -type silicon layers obtained by anodic etching in electrolyte containing halogens (bromine, iodine) and potassium halogenides (KCl, KI) is studied by atomic-force microscopy. It is established that the halogen presence in electrolyte results in the formation larger pores up to 150 nm. The pore size increasing mechanism concerned with the growth of the free hole concentration through formation of donor–acceptor pairs due to halogen adsorption on silicon surfaces is discussed.