

УДК 541.013

О.І. Дандур'янц, аспір.
Національний технічний університет України „КПІ”
Л.А. Карачевцева, д.т.н.
Інститут фізики напівпровідників НАН України

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУР МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

У статті висвітлені результати експериментів з формування методом фотоанодного травлення двовимірних структур макропористого кремнію.

Вступ

Однією з актуальних проблем сучасної електроніки є розширення елементної бази в галузі приймачів інфрачервоного випромінювання, які мають властивість реєструвати просторове розподілення температури тепловипромінюючих об'єктів. Макропористий кремній є перспективним матеріалом для створення приймачів ІЧ-випромінювання, бо має аномально високі коефіцієнти поглинання у ближній інфрачервоній області. Структури макропористого кремнію є фотонними структурами з періодичною модуляцією діелектричної проникності, які є новим класом матеріалів, які використовуються для трансформації спектру електромагнітного випромінювання. Так, в фотонних періодичних структурах спектр електромагнітного випромінювання розподіляється на зони, заборонені для його проходження.

Основні роботи [1], [2], в яких сформульовані принципи формування фотонної забороненої зони, були опубліковані у 1987 році, але динамічного розвитку ця проблема набула у 90-ті роки. Нині вже запропоновані напрямки застосування структур з фотонною забороненою зоною для частот електромагнітного випромінювання від мікрохвильових до оптичних, зокрема безпорогові лазери, фільтри, мікрохвильові антени, дзеркала, хвилеводи. Ефект формування фотонної забороненої зони відкриває перспективи виготовлення фотонних аналогів напівпровідникових пристроїв.

Але дослідженням формування фотоприймальних структур для інфрачервоного діапазону на основі макропористого кремнію у літературі приділяється значно менше уваги, тому метою даної статті є висвітлення даних експериментів з формування методом фотоанодного травлення двовимірних структур макропористого кремнію.

Електрохімічне травлення кремнію

Сучасна класифікація пористого кремнію за розмірами пор така [3]: для діаметрів пор, менших за 2 нм, структури кремнію називають мікропористими. Структури з діаметром пор від 2 нм до 50 нм віднесені до мезопористих. Кремній називають макропористим для діаметрів пор, більших за 50 нм.

Пористий кремній формується шляхом електрохімічного травлення кристалічного кремнію у водному розчині HF. В загальному випадку для створення пор у кремнії необхідні дірки для послаблення міжатомних зв'язків в кристалах кремнію та іони фтору, які вступають в реакцію з атомами кремнію. Для формування шарів пористого кремнію важливо, щоб кремнієва поверхня, насичена воднем, була фактично інертною до впливу іонів фтору (рис. 1, а) доти, доки не з'являться дірки на кремнієвому електроді, тому що електронегативність водню приблизно така ж, як і кремнію [4]. Внаслідок цього вимушена поляризація поверхневих атомів кремнію іонами F знижується.

При збагаченні поверхні дірками має місце вплив іонів фтору на зв'язки Si-H, що призводить до встановлення зв'язків Si-F (крок 1, рис. 1, б). Через поляризуючий вплив, пов'язаний із фтором, інший F-іон зможе впливати на електронну оболонку атому кремнію і викликати утворення молекули H₂ та інжекцію одного електрону (крок 2 та 3, рис. 1, в та г).

Через ослаблену поляризацію Si-F групами електронна густина Si-Si зв'язків зменшується, тому ослаблені зв'язки будуть зазнавати впливу HF або H₂O (крок 4, рис. 1, д) таким чином, щоб поверхневі атоми кремнію залишалися зв'язаними з воднем (крок 5, рис. 1, е). Після вилучення атому кремнію з атомної поверхні пластини шляхом цієї реакції на ній залишається заглиблення атомного розміру. Зміна геометрії поверхні перерозподіляє електричне поле так, що перенесення дірок відбуватиметься переважно у цьому місці.

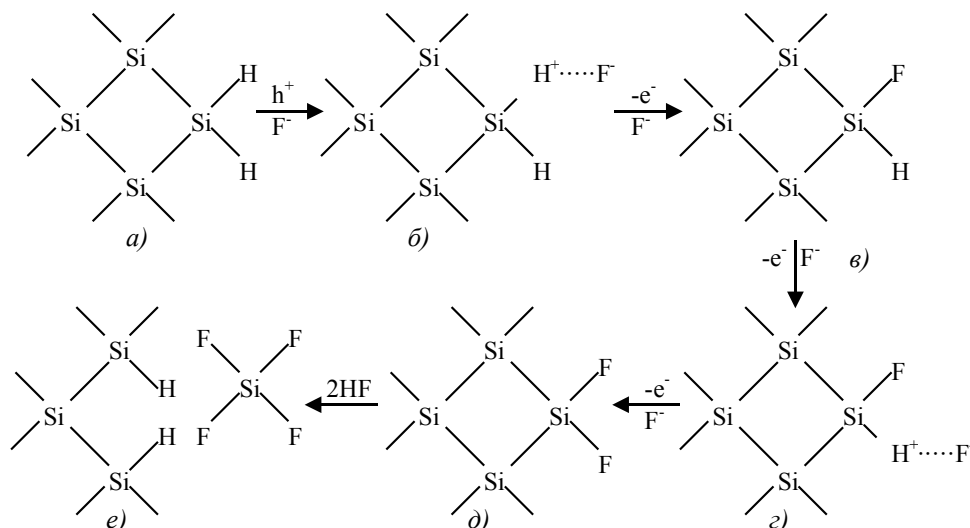
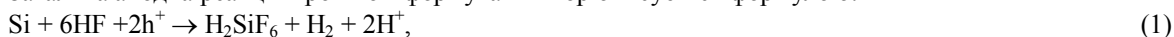


Рис. 1. Механізм розчинення кремнієвого аноду в розчині HF при формуванні пористого кремнію

Хімія розчинення кремнію детально не вивчена, тому на даний час запропоновано ряд механізмів [5]. Одним з поширених є механізм, запропонований Леманом. Він ґрунтується на поверхнево зв'язаній схемі окислення із захопленням дірок і послідовною електронною інжекцією, що веде до стану двовалентного окислення Si. При позитивному електричному зміщенні кремнію спостерігається формування шару пористого кремнію доти, доки реакція обмежується припливом заряду до електроду і не обмежується дифузією іонів у електроліті. Було встановлено [6], що поверхня шару пористого кремнію вкрита воднем. При цьому в процесі формування пор при видаленні кожного атому Si виділяється два атоми водню [7]. Виділення водню сповільнює наближення режиму електрополіровки і зникає при самій електрополіровці. Реальна ефективність – приблизно два електрони на видалений атом Si протягом формування пор, і приблизно чотири електрони – в режимі електрополіровки [8].

Загальна анодна реакція протягом формування пор описується формулою:



а протягом електрополіровки:



Кінцевим і стійким продуктом при розчиненні кремнію у HF в будь-якому випадку є гексафторкремнієва кислота H_2SiF_6 або її іонізовані форми. Це означає, що протягом формування пор тільки два з чотирьох доступних електронів атому Si беруть участь у перенесенні заряду на границі “кремній–електроліт”, у той час як два, що залишилися, піддаються корозійному водневому виділенню. Навпаки, протягом електрополіровки усі чотири Si електрони електрохімічно активні. Хімічна реакція в перехідній області визначається формулою [9]:



де k – кількість носіїв заряду, необхідних для розчинення одного атома кремнію.

Хімічна формула двовалентного кремнію не була ідентифікована, але, ґрунтуючись на термодинаміці, найбільш ймовірним може бути різновид кремнієвої сполуки типу трифторсилану SiHF_3 . Двовалентний кремній окислюється до тривалентного в формі SiF_6^{2-} іонів. Таким чином, повна реакція (3) включає частинні реакції:



Протягом електрохімічного процесу травлення експериментально спостерігалися формування іонів SiF_6^{2-} та виділення молекулярного водню з кремнієвої поверхні [10]. За відсутності дірок водневі зв'язки пасивують поверхню кремнію. Експериментально підтверджено, що водень продовжує виділятися з пористого шару протягом значного часу після зняття прикладеної напруги.

Структури макропористого кремнію формуються переважно на кремнії n-типу провідності. Як електроліт при цьому використовують водневий розчин фторидної кислоти з концентрацією до 10 %. Утворення нерівноважних дірок відбувається в результаті оптичної генерації, або ударною іонізацією в сильному електричному полі. Концентрація реагентів у цьому випадку обмежена, і характер реакції

визначається тим, швидкість якого потоку лімітується (дірок чи іонів фтору). У разі обмеження надходження до місця реакції дірок будуть формуватися пори у вигляді циліндрів.

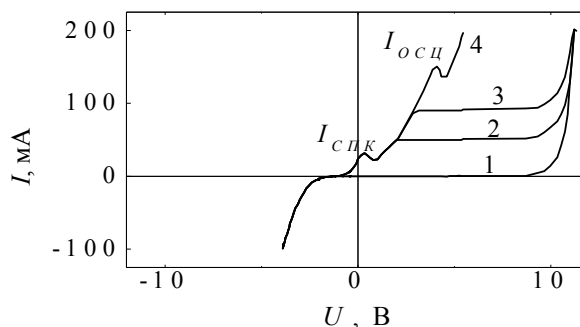


Рис. 2. ВАХ контакту кремнію n-типу з водним розчином HF при інтенсивності освітлення, відн. од.:
1 – без освітлення, 2 – I_0 , 3 – $2I_0$, 4 – I_{max}

Якщо концентрація дірок на межі поділу “напівпровідник–електроліт” менша за концентрацію хімічних реагентів (молекул HF), то в реакції розчинення беруть участь усі дірки. Силві лінії електричного поля густіші на заглибленнях поверхні напівпровідникового електрода, тому тут має місце переважне розчинення й утворення пор. При збільшенні концентрації дірок на межі поділу “кремній – електроліт” швидкість реакції стає обмеженою дифузією HF в електроліті до електрода; заряд, створений дірками, підвищується. При цьому опуклі ділянки електрода, для яких швидкість дифузії HF вища, розчиняються швидше, тобто має місце режим електрополіровки. Збільшення густини струму вище критичної величини наприкінці процесу анодування призводить до відділення плівки пористого кремнію від Si основи. Два розглянуті режими розділені на вольт-амперній характеристиці піком (рис. 2), що відповідає критичному струмові $I_{СПК}$.

Відомо, що формування макропор відбувається на поверхневих дефектах або нерегулярностях. На сьогоднішній день запропоновано кілька моделей, що пояснюють формування пор в пористому кремнії [11]. Для електрохімічного формування макропор необхідне виконання деяких основних вимог [12]:

1. Достатній приплив дірок у кристалічному кремнії, які повинні досягти поверхні.
2. Необхідно, щоб кінці пор були активні в реакції розчинення, тоді як стінки пор повинні бути пасивні.
3. Густина струму повинна бути нижча за критичне значення для електрополіровки.

В режимі низьких густин струму на поверхні розділу “кремній–електроліт” формується область, збіднена рухливими носіями. Ця область високоомна порівняно з чистим кремнієм. Товщина збідненої області залежить від рівня легування. Вона більша за декілька мікрон для низько легovanого Si n-типу та менша – для високо легovanого кремнію n-, або p-типу провідності і не існує для слабо і середньо легovanого кремнію p-типу провідності. Припускаючи, що для $I < I_{СПК}$ область просторового заряду все ще існує, контакт зміщений прямо (контакт збіднений), і має місце основна тенденція до селективного зростання випадкових затравочних неоднорідностей завдяки струмофокусуєчій дії області просторового заряду (ОПЗ).

Періодичні матриці макропор з великим відношенням глибини до діаметра були одержані у n-легovanому кремнії [13]. Формування макропор легко здійснити у помірно n-легovanому кремнії [14]. Найбільш важливою особливістю є освітлення тильної сторони зразка під час травлення. Якщо цю методику застосувати до полірованої поверхні, макропори з’являються на поверхні випадковим чином, тоді як періодична матриця макропор формується, коли на полірованій кремнієвій поверхні попередньо підготувати регулярно розташовані ямки травлення.

Струмофокусуєча дія області просторового заряду може бути першим кроком у створенні пористого шару. Однак формуються тільки тонкі пористі шари (ширина яких близька до ширини області просторового заряду), бо стінки між порами стабілізуються квантовопровідниковим ефектом, який заважає перенесенню або генерації (для світлового джерела з нормальним розподілом інтенсивності) носіїв в стінках пор. Отже, навіть якщо струм зростає до розміру, більшого ніж $I_{СПК}$, початково сформований пористий шар не розчиняється, а вкривається кіркою оксиду.

У [5] показано, що процес формування макропор є саморегулюючим і визначається густиною струму через пори j_{ps} . Його дія ґрунтується на залежності величини валентності електрохімічної реакції розчинення кремнію (1.8) від густини струму через зразок, яка має характер, наведений на рис. 3 [5].

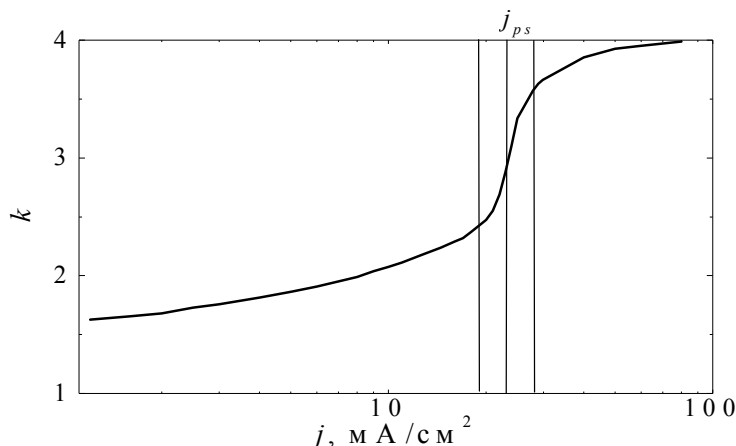


Рис. 3. Залежність величини валентності електрохімічної реакції розчинення кремнію від густини струму через зразок

Якщо швидкість формування пори виявиться більшою за інші, то ця пора буде інтенсивніше збирати дірки, а як наслідок – через цю пору густина струму буде більшою, ніж через інші. Як видно з рис. 3, на кінці цієї пори валентність реакції розчинення кремнію стане більшою, ніж на кінцях інших пор. Внаслідок цього швидкість реакції різко зменшиться, тобто пора на деякий час припинить своє зростання, доки інші пори не досягнуть такої ж глибини. Потім все почнеться з початку. Результатом дії описаного вище ефекту є те, що глибина всіх пор у будь-який момент часу майже однакова.

Властивості пористого кремнію (пористість, товщина, діаметр пор і мікроструктура) залежать від умов анодування, які включають концентрацію HF, густину струму, тип провідності й питомий опір пластин, час анодування, освітленість (головним чином для n-типу), температуру. Відомо [15], що добуток фотоструму на час пропорційний розчиненому об'єму. Це означає, що збільшення інтенсивності освітлення породжує більший фотострум на одну пору, і як наслідок цього – за один і той же час розчиняться більший обсяг кремнію, а отже діаметр пор буде більший.

Згідно з [16] для пластин n-Si освітлення може збільшувати кількість дірок у напівпровіднику і їх перенесення крізь поверхню, а також може створювати навіть пористий кремній при відсутності пробою або тунелюючого струму. При світлообмеженому розчиненні генерація дірок і їх перенесення в середині напівпровідника є домінуючими характеристиками травлення. Якщо струм розчинення нижчий за струм, що обмежується дифузією в електроліті, він визначається тільки інтенсивністю освітлення і не залежить від прикладеної напруги та рівня легування [16]. Протягом формування пористого кремнію локальна густина струму змінюється з деформаціями поверхні, але середня його величина залишається сталою і визначається тільки інтенсивністю освітлення [16].

Перенесення дірок в напівпровіднику є домінуючим фактором у формуванні пористої структури. Неосновні носії, дірки генеруються освітленням на тильній поверхні, а збираються ОПЗ на фронтальній. Електричне поле утворює спрямовуючі сили для перенесення дірок в області просторового заряду, а траєкторії дірок у ОПЗ близько наслідують лінії електричного поля. Як результат поверхневої деформації у ОПЗ формується неоднорідне електричне поле, а отже різні ділянки поверхні проявляють різну ефективність у збиранні дірок. Кінці пор при цьому мають максимальну ефективність, що визначається у спрямованому поширенні пор. В роботі [16] було також встановлено, що відстань між кінцями пор завжди збільшується із товщиною ОПЗ.

В роботі [17] була встановлена залежність швидкості формування пор від орієнтації пластин кремнію. Найбільш привілейований напрямок, в якому пори формуються найшвидше, – $\langle 100 \rangle$. Ще одним привілейованим напрямком зростання пор є напрямок $\langle 113 \rangle$. Пріоритет певних напрямків зростання пор визначається кристалічною структурою кремнію. Реакція розчинення в напрямках $\langle 100 \rangle$ і $\langle 113 \rangle$ має більшу швидкість, ніж в інших. Крім того, має місце пасивація поверхні кремнію.

Висновки

Таким чином, сучасні уявлення в області хімії та фізики процесу електрохімічного травлення кремнію в розчині HF свідчать про залежність цього процесу від багатьох факторів, основними з яких є умови анодування, легування та структури кремнієвої пластини. Тому узгодження режимів електрохімічного процесу з характеристиками кремнієвого аноду є основним напрямком відпрацювання технології одержання структур макропористого кремнію.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Yablonovich E.* Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // *Phys. Rev.* – 1987. – Vol. B42. – № 11. – P. 846–859.
2. *John S.* Strong Localization of Photonic in Certain Disordered Dielectric Structures // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58. – № 23. – P. 2486–2489.
3. *Ciurea M.L., Iancu V., Teodorescu V.S., Nistor L.C., Blanchin M.G.* Microstructural Aspects Related to Carriers Transport Properties of Nanocrystalline Porous Silicon Films // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146. – № 9. – P. 3516–3521.
4. *Propst E.K. and Kohl P.A.* The Electrochemical Oxidation of Silicon and Formation of Porous Silicon in Acetotriole // *J. Elektrochem. Soc.* – 1994. – Vol. 141. – № 4. – P. 1006–1013.
5. *Lehmann V., Föll H.* Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – № 2. – P. 653–659.
6. *Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г.* Электрохимия германия и кремния. – М.: Госхимиздат, 1963. – 180 с.
7. *Pickering C., Beale M.I.J., Robbins D.J., Pearson P.J., Greef R.* Formation Mechanism of Porous Silicon / *J. Phys.* – 1984. – Vol. C. 17. – P. 6535–6549.
8. *Lehmann V., Föll H.* Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol. 137. – № 2. – P. 653–659.
9. *Searson P.C., Macaulay J.M., Prokes S.M.* The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – Vol. 139. – № 10. – P. 3373–3378.
10. *Гершинский А.Е., Миронова Л.В.* Исследование поведения кремния в водных растворах HF // *Электрохимия* – 1989. – Т. XXV. – Вып. 10. – С. 1374–1380.
11. *Smith R.L., Chuang S.F., Collins S.D.* Modeling of porous silicon formation process // *J. Electron. Mater.* – 1988. – Vol. 138. – P. 533–541.
12. *Gosele U., Lehmann V.* Properties of Porous Silicon / Ed. by Canham L.T. – IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1997. – 317 p.
13. *Lehmann V. and Gruning U.* The limits of macropore array fabrication // *Thin Solid Films* – 1997. – Vol. 297. – № 1–2. – P. 13–17.
14. *Lehmann V., Jobst B., Muschik T., Kux A., Petrova-Koch V.* Macropore formation in n-type silicon // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 32. – P. 2095–2107.
15. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
16. *Kang Y., Jorne J.* Morphological Stability Analysis of Porous Silicon Formation // *J. Elektrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – № 8. – P. 2258–2265.
17. *Ronnebeck S., Carstensen J., Ottow S., and Foll H.* Crystal Orientation Dependence of Macropore Growth in n-Type Silicon // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – Vol. 2. – № 3. – P. 126–128.

ДАНДУР'ЯНИЦ Олег Іванович – аспірант Національного технічного університету України “КПІ”, молодший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– отримання та дослідження властивостей фотоприймальних приладів на основі макропористого кремнію.

E-mail: ahumado@ukr.net

КАРАЧЕВЦЕВА Людмила Анатоліївна – доктор технічних наук, керівник відділу № 20 Інституту фізики напівпровідників НАН України.

Наукові інтереси:

– отримання та дослідження властивостей приладів на основі макропористого кремнію.

Тел.: 8-044-266-44-06.

Подано 25.01.2004

Дардур'янц О.І., Карачевцева Л.А. Формування структур макропористого кремнію
Дандурьянц О.И., Карачевцева Л.А. Формирование структур макропористого кремния
Dandur'yants O., Karachevzeva L.A. Formation of macroporous silicon structures

УДК 541.013

Формування структур макропористого кремнію / О.І. Дардур'янц, Л.А. Карачевцева

У статті висвітленні результати експериментів з формування методом фотоанодного травлення двовимірних структур макропористого кремнію.

УДК 541.013

Формирование структур макропористого кремния / О.И. Дандурьянц, Л.А. Карачевцева.

В статье приведены результаты экспериментов по формированию методом фотоанодного травления двумерных структур макропористого кремния.

УДК 541.013

Formation of macroporous silicon structures / O. Dandur'yants, L.A. Karachevzeva.

In the article results of experiments for formation in the method photoanode etching of two-dimensional macroporous silicon structures was demonstrated.