

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:
Ю.А. Юраков,
А.С. Леньшин,
П.В. Середин

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2014

1. Методы получения пористого кремния

Существуют различные способы получения пористого кремния (ПК, por-Si), из которых можно выделить два основных: электрохимический способ (ЭХС, анодирование) и химический способ (ХС) травления монокристаллического кремния (c-Si). Также существуют другие менее распространенные способы, например, способ искровой эрозии [1], при котором используются однополярные высоковольтные импульсы, приложенные между вольфрамовым анодом и катодом, в роли которого выступает кремниевая пластина. Кроме метода искровой эрозии известен также метод плазмохимического травления и комбинированный способ электрохимического травления и химического травления, такой, что после электрохимической обработки кремниевые пластины погружаются в концентрированную плавиковую (HF) или соляную (HCl) кислоту для получения более тонких нитей и более стабильных характеристик ПК [2]. Химическое растворение может быть заменено химическим окислением, уменьшающим поперечные размеры квантовых нитей, при сохранении их механической прочности за счет превращения поверхностного слоя в окисел.

Схема процесса, приводящего к образованию пор в случае электрохимического травления на кремниевом аноде, предложенная В. Леманном и Ю. Гесселем в 1990 году [3], приведена на рис. 1.

Для образования пористого кремния существенно то, что из-за дефектов на поверхности кремниевой подложки наблюдается возникновение связи Si-H вследствие обрыва связи Si-Si , что приводит к насыщению поверхности анода водородом. Но и в этом случае образование пористого слоя не имело бы места, если бы в материале анода не было бы свободных носителей заряда, в данном случае дырок [4]. Таким образом, по достижении поверхности носителем заряда наблюдается пространственное перераспределение заряда и как следствие разрушение связи Si-H ионом фтора F^- с образованием связи Si-F (1 этап). Если рассматривать процесс далее, видно то, что благодаря влиянию поляризации на связь Si-F другой ион фтора F^- может воздействовать на еще одну, «поверхностную» связь Si-H . Очевидно, что при этом образуются еще одна связь Si-F и молекула водорода H_2 . Этот процесс также сопровождается инжектированием электрона в анод (этап 2 и 3). Благодаря поляризации индуцированной группами Si-F поверхностных связей, более глубокие Si-Si связи ослаблены, и эти ослабленные связи далее подвергаются воздействию плавиковой кислоты HF или атомарного водорода и кислорода (этап 4 и 5).

в) кристаллизация образовавшихся свободных атомов кремния Si^0 на центрах кристаллизации, в качестве которых выступают атомы, как кремниевой подложки, так и вновь образовавшиеся кристаллиты пористого кремния.

В соответствии с этой схемой образование пористого кремния рассматривается и как растравливание поверхности кремниевой подложки, и как процесс вторичной кристаллизации кремния на этой подложке.

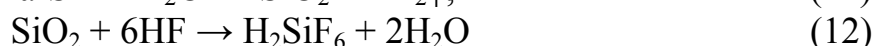
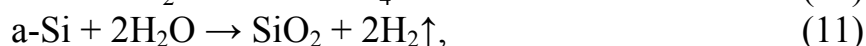
Известно, что химическая реакция, протекающая при образовании слоя пористого кремния, состоит сначала из окисления поверхности кремния с образованием гипохлорида кремния в режиме плотности тока, ниже некоторой критической величины [6]:



При повышении критической плотности тока пленка пористого кремния не образуется, идет процесс электрополировки в соответствии с реакциями:



Полирующее травление происходит при анодных потенциалах порядка 2–3 В. Дальнейшее преобразование SiF_2 :



(диспропорционирование с последующим окислением аморфного материала водой).

В результате реакции диспропорционирования ионов Si^{2+} (4) образуется вторичный атомарный кремний в количестве, равном половине участвующих в этой реакции ионов кремния, а вторая половина связывается присутствующими в растворе ионами F^- , образует прочные комплексные ионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и в таком виде переходит в раствор. Реально обе вторичные реакции (3) и (4) протекают параллельно. Доля каждой из них определяется конкретными условиями эксперимента. Поскольку в процессе травления образуются многочисленные оборванные связи $\text{Si}-$ и выделяется атомарный водород, то он легко присоединяется к этим оборванным связям. В результате чего образуется аморфный гидрированный кремний ($\text{a-Si} : \text{H}$ и $\text{a-Si} : \text{H}_2$).

Режимы формирования пористого кремния могут отличаться по многим параметрам, таким как состав раствора травителя, время травления и т.п. Здесь надо также отметить, что от методики получения непосредственно зависят и свойства пористого кремния.

Обычно слой пористого кремния формируется при помощи анодной электрохимической обработки кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты. Пластины кремния, предварительно очищенную от органических загрязнений, помещают в электролитическую ванну, где содержится водный раствор плавиковой кислоты HF в смеси со спиртом (этиловым или изопропиловым).

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 в пределах 1–100 мА/см². При этом происходит растворение (травление) кремния с образованием ПК [5, 7].

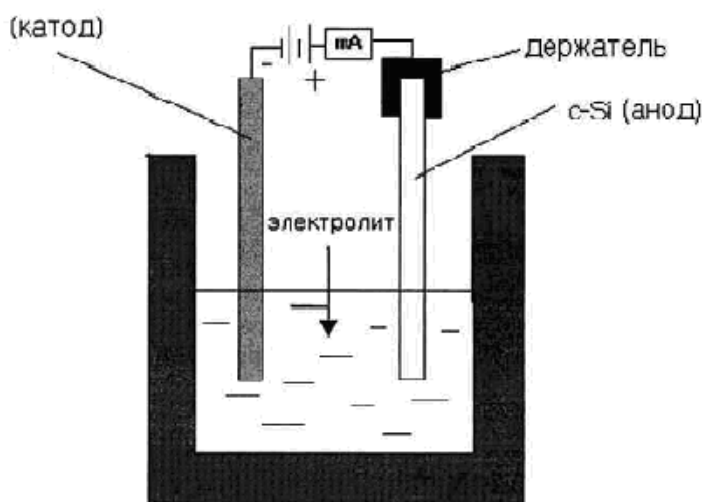


Рис. 2. Схема установки для получения образцов пористого кремния

Принципиальная схема процесса представлена на рис. 2. Структура пористого слоя определяется не только плотностью тока, концентрацией HF в электролите, но и характером легирования кремниевой подложки (р- или n-тип).

Во всех случаях мы имеем дело с растворением кремния. При этом первоначально нейтральные поверхностные атомы кремния переходят в раствор в виде положительно заряженных ионов



В этом акте растворения нарушается электрическая нейтральность кремния, на нем возникает отрицательный заряд, препятствующий даль-

нейшему 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 ПК, более вероятным становится альтернативный процесс - экстракция электронов не из компактного кремния, а из уже образовавшегося ПК. При этом происходит растворение ПК, – в конечном итоге с такой же скоростью, с какой он образуется. Дальнейший рост пористого кремния прекращается. Последующие стадии растворения кремния – доокисление ионов Si^{2+} до Si^{4+} , связывание образующихся ионов кремния с молекулами плавиковой кислоты в водорастворимый комплекс (H_2SiF_6) и диффузия его в объем раствора – полностью совпадают во всех процессах.

Как уже отмечалось выше, ПК формируется как слой на поверхности пластины монокристаллического кремния (с-Si) p- или n-типа (рис. 3, 4).

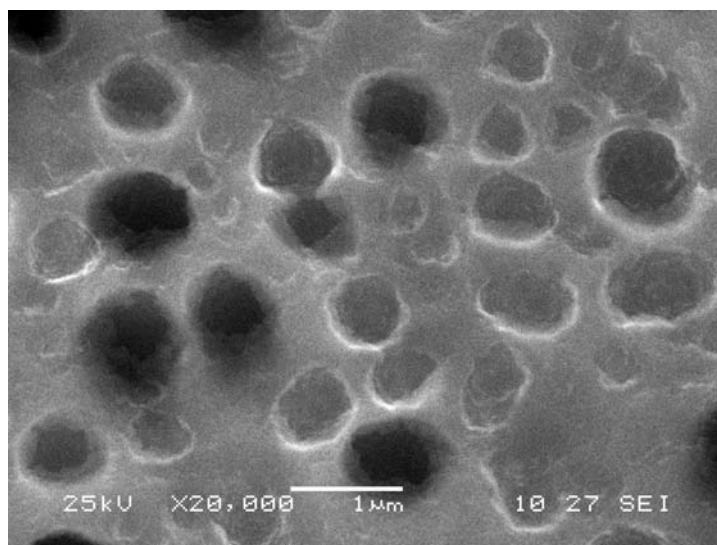


Рис. 3. Изображение поверхности p+-слоя структуры p+/n-Si(111) после электрохимической обработки в растворе плавиковая кислота : изопропиловый спирт : перекись водорода (2 : 2 : 1). Снимок получен в сканирующем электронном микроскопе

Установлено, что как для n-Si так и для p-Si поры имеют вид перпендикулярных поверхности каналов диаметром в несколько десятков нанометров с более мелкими боковыми ответвлениями. Для образцов слабеле-