

УДК 611.315.594

ОСОБЕННОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ ПОР В *p*-Si В ПРОЦЕССЕ ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯЕ. Н. Абрамова, А. М. Хорт*, А. Г. Яковенко, Ю. В. Сыров,
В. Н. Цыганков, Е. А. Слипченко, академик РАН В. И. Швец

Поступило 07.12.2018 г.

Рассмотрены особенности процесса формирования слоёв пористого кремния (ПК) в процессе анодного травления *p*-Si. Показано принципиальное различие в механизмах образования наноструктурированных слоёв на *p*- и *n*-Si.

Ключевые слова: пористый кремний, электрохимическое травление, механизм преобразования, полупроводники.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652487132-35>

Процесс порообразования в кремнии Si включает в себя этапы зарождения пор, их роста, развития, и в конечном итоге формирование наноструктурированных слоёв. Существенную роль при этом играют места зарождения пор. Однако анализ литературных данных [1–3] свидетельствует, что при изучении этого важного процесса подавляющее большинство исследователей предлагают модели зарождения пор в Si без учёта его типа проводимости. Даже в случаях, когда авторы [4–6] отмечают различия в формировании слоёв ПК на *n*- и *p*-Si, они в конечном итоге стремятся выявить и показать общности этих процессов порообразования, а не выделить их различия. В то же время, учитывая принципиальную разницу между типами основных носителей зарядов в материалах *n*- и *p*-Si, можно ожидать, что в условиях электрохимического анодирования процесс зарождения пор в *p*-Si будет кардинально отличаться от аналогичного процесса в *n*-Si.

Поэтому целью данной работы являлась разработка механизма зарождения пор в кремнии *p*-типа проводимости.

Различия процессов порообразования в *n*- и *p*-Si обнаруживаются в самом начале хода травления. На поверхности *n*-Si процесс порообразования начинается практически сразу [7, 8], в то время как на образцах *p*-Si образованию пор предшествует стадия плоскопараллельного стравливания поверхности пластины, что подтверждается результатами работы [9] и данными, представленными на рис. 1.

В результате этого начальная стадия травления *p*-Si характеризуется интенсивным накоплением

в травителе продуктов анодного растворения кремния — SiF_4 [2–7]. Данные образования взаимодействуют с F^- , $(\text{HF}_2)^-$, а также с HF травителя, образуя ионы $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{HSiF}_6)^-$. На поверхности *p*-Si вокруг отрицательно заряженных ионов примеси концентрируются положительные заряды — “дырки”, образуя области повышенного положительного заряда. В связи с этим ионы $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{HSiF}_6)^-$ в первую очередь будут электроадсорбироваться на кремниевом аноде в местах расположения примесей. В отличие от *n*-Si, где плёнка закрывает поверхность пластины фрагментарно [10] и зарождение пор происходит в областях поверхности *n*-Si, свободной от защитной

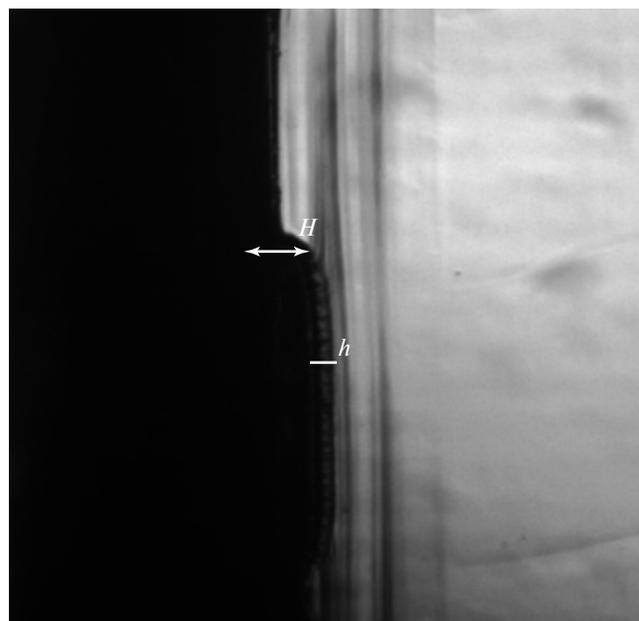


Рис. 1. Микрофотография скола слоя ПК, полученного на кремнии КДБ 1<100>, $J_{\text{трав}} = 25 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_{\text{трав}} = 30 \text{ мин}$, *H* — область вытравленного слоя, *h* — область слоя ПК.

МИРЭА — Российский технологический университет,
Москва

*E-mail: anavenko@yandex.ru

плёнки, в данном случае, учитывая, что вся пластина *p*-Si заряжена положительно, плёнка будет стремиться покрыть всю пластину. В результате на поверхности пластины в областях расположения акцепторной примеси начинают формироваться островки защитной плёнки. Так как атомы примеси присутствуют в каждом травливаемом слое Si, это значит, что в момент начала формирования защитной плёнки её островки формируются вокруг атомов примеси, до которых дошло травление. В результате травление в этих областях, покрытых плёнкой, прекращается или сильно замедляется. Это приводит к уменьшению свободной от плёнки травящейся поверхности пластины. Так как травление протекает в гальваностатическом режиме, то, естественно, плотность распределения силовых линий электрического поля в этой (свободной от плёнки) области возрастает. Травление продолжается, а на месте первичного формирования плёнки образуется некий “пенёк” Si (рис. 2), прикрытый плёнкой. По мере травления данный процесс роста островков защитной плёнки продолжается на следующем ниже лежащем слое Si. Однако толщина слоя защитной плёнки, формирующейся около атомов примеси этого второго слоя Si, больше, чем толщина плёнки на первых “пеньках”, так как напряжённость электрического поля увеличивается и, следовательно, количество ионов $(\text{SiF}_6)^{2-}$, $(\text{HSiF}_6)^-$, участвующих в её формировании в этих точка, увеличивается. Таим образом, при этом акте травления возникают новые “пеньки” Si, покрытые более толстой защитной плёнкой, чем в предыдущем слое. Процесс повторяется до тех пор, пока вся поверхность пластины

не будет закрыта изолирующей защитной плёнкой. При этом толщина плёнки будет различна по поверхности пластины: минимальной она будет в областях начала травления, а максимальной в областях, подвергающихся травлению в последний момент.

В связи с тем что травление протекает в гальваностатическом режиме, после формирования плёнки на всей поверхности происходит её электрический пробой. Очевидно, что в первую очередь он будет осуществляться в местах минимальной толщины плёнки. Форма пробоя плёнки будет произвольной (рис. 3). Таким образом формируются точки зарождения пор на *p*-Si. Исходя из этого, можно предположить, что плотность распределения пор определяется, с одной стороны, концентрацией примесей, а с другой — увеличением напряжённости электрического поля. Фактически данные параметры действуют разнонаправленно, т.е. с увеличением концентрации примеси уменьшается сопротивление пластины, тем самым уменьшая напряжённость электрического поля. С одной стороны, присутствие примеси определяет количество областей поверхности, покрытых плёнкой минимальной толщины, а с другой — снижает напряжённость электрического поля, что снижает вероятность их пробоя. Это приводит к тому, что зависимость плотности распределения пор от концентрации мелких примесей для *p*-Si выражена значительно слабее, чем для *n*-Si (рис. 4).

В результате данной работы было выявлено существенное и принципиальное отличие в механизмах образования зародышей пор в *n*- и *p*-Si. Данное

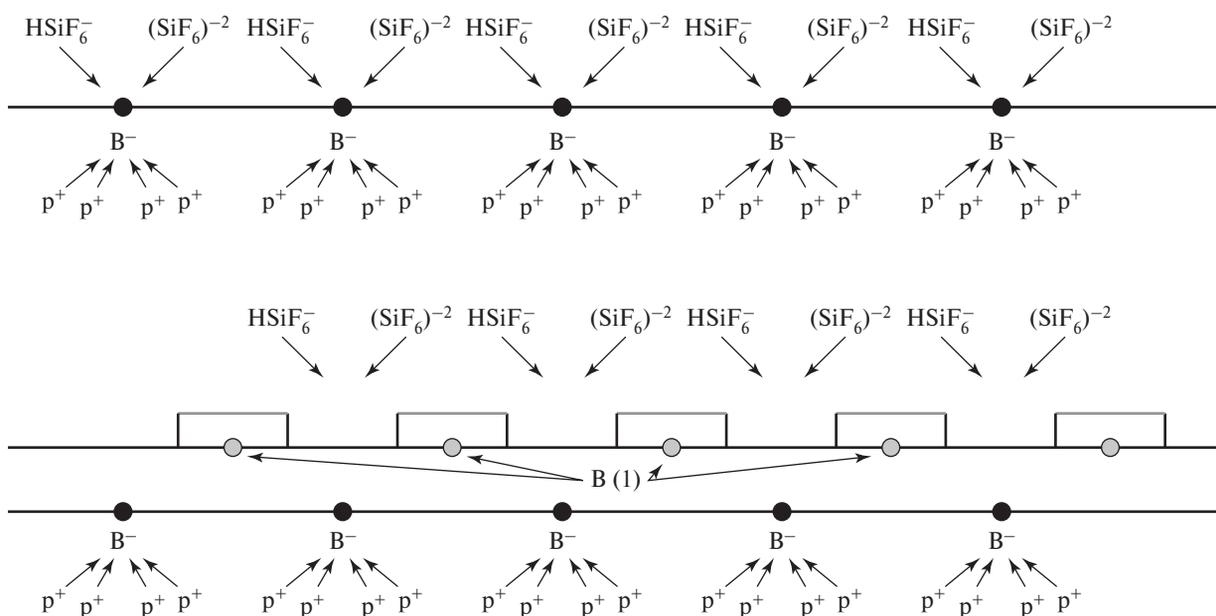


Рис. 2. Условная схема начальной стадии электрохимического травления Si марки КДБ.

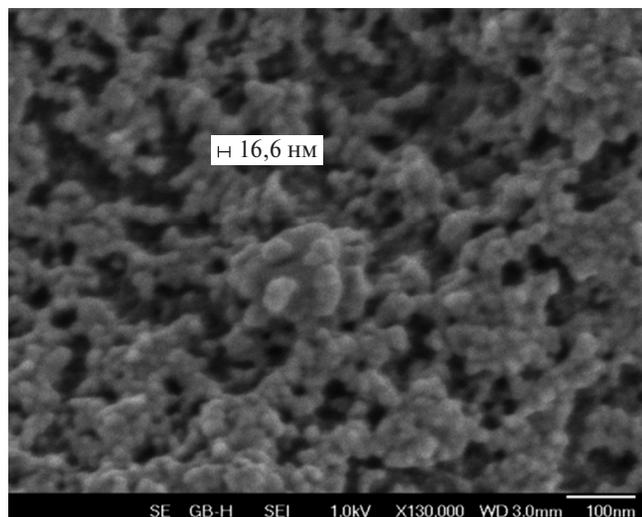


Рис. 3. Микрофотография поверхности слоя ПК, полученного на кремнии КДБ $8\langle 100 \rangle$, $J_{\text{трав}} = 25 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_{\text{трав}} = 30 \text{ мин.}$

различие заключается в том, что в n -Si областью зародыша поры является приповерхностная, свободная от примесей область кремния [10], в то время как в p -Si областью формирования зародышей пор являются приповерхностные области, непосредственно содержащие атомы примеси. При этом определяющим фактором процесса формирования зародышей является процесс образования и роста на поверхности p -Si защитной плёнки переменной толщины, формирующейся из продуктов растворения кремния, и её последующий электрический пробой.

Источники финансирования. Результаты получены в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 11.9672.2017 БЧ и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-7946.2016.11.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Porous Silicon / Ed. L. Canham. Switzerland: Springer Int. Publ., 2014. 1024 p.
2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов П.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы использования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 648 с.
3. Юзова В.А., Левицкий А.А., Харлашин П.А. Развитие технологии получения и исследования пористого

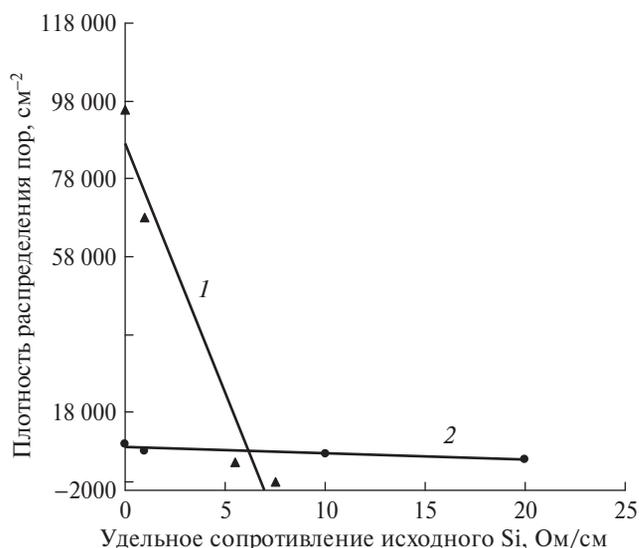


Рис. 4. Зависимости плотности распределения пор по поверхности для n -Si (1), p -Si (2).

- кремния // J. Sib. Federal Univ. Eng. and Technol. 1. 2011. № 4. P. 92–1124.
4. Lehman V., Stengl R., Luigart A. On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon // Materials Sci. and Eng. 2000. V. 69/70. № 11/12. P. 11–22.
5. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronic // Surface Sci. Rep. 2000. № 38. P. 1–126.
6. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and Application of Porous Silicon // Materials Sci. and Eng. 2002. V. 280. P. 1–49.
7. Surifni Y., Abu Bakar M., Jamil I., Abu Bakar N.H.H., Kamarulazizi I. The Formation and Morphology of Highly Doped N-Type Porous Silicon: Effect of Short Etching Time at High Current Density and Evidence of Simultaneous Chemical and Electrochemical Dissolutions // J. Phys. Sci. 2012. V. 22. № 2. P. 17–31.
8. Каргин Н.И., Султанов А.О., Бондаренко А.В., Бондаренко В.П., Редько С.В., Ионов А.С. Формирование и структура мезопористого кремния // Материалы электронной техники. 2013. № 4. С. 4–8.
9. Шелонин Е.А., Яковенко А.Г., Гвелесиани А.А., Абрамова Е.Н., Хорт А.М. Особенности электрохимического полирующего травления монокристаллического кремния в неокисленном травителе // Вестн. МИТХТ. 2012. № 4. С. 84–87.
10. Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Прохоров Д.И., Швеиц В.И. Образование и рост зародышей пор в n -Si при его электрохимическом травлении // ДАН. 2017. Т. 473. № 4. С. 431–434.

**PECULIARITIES OF PORE INITIATION IN p -TYPE SILICON
DURING ITS ELECTROCHEMICAL ETCHING**

**E. N. Abramova, A. M. Khort, A. G. Yakovenko, Yu. V. Syrov,
V. N. Tsigankov, E. A. Slipchenko, Academician of the RAS V. I. Shvets**

MIREA — Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

Received December 7, 2018

Peculiarities of porous silicon layers formation during electrochemical etching of p -type silicon were studied. Principal divisions of pore formation mechanisms in n -type and p -type of silicon were demonstrated.

Keywords: porous silicon, electrochemical etching, pore formation mechanism, semiconductors.