

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физико-технический факультет

кафедра микроэлектроники

Утверждаю

Зав. кафедрой _____ Гурин Н.Т.

“ ____ ” _____ 1999 года.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

специальность: 010400 - Физика

специализация 010422 - твердотельная электроника и микроэлектроника

Автор работы: студентка гр. ФМ-51

Липатова А.В.

Научный руководитель: канд. техн. наук,

Булавочкин В.П.

доцент

Ульяновск, 1999 год

Содержание

Список условных обозначений.....	3
Аннотация.....	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	7
1.1. Условия формирования пленок ПК.....	7
1.2. Механизмы образования структурных особенностей ПК.....	9
1.3. Механизм порообразования при анодировании кремния n-типа.....	13
1.4. Влияние режимов обработки на морфологию ПК n-типа.....	15
1.5. Характер динамики системы электролит-кремний n-типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты.....	16
1.6. Фотолюминесценция ПК.....	20
2. Экспериментальная часть.....	22
2.1. Приборы и оборудование, использовавшиеся в эксперименте.....	22
2.2. Электрохимические исследования.....	25
2.2.1. Формирование ПК при освещении с помощью СИД.....	25
2.2.2. Формирование ПК при освещении лампой накаливания через светофильтры (режим постоянного напряжения).....	27
2.2.3. Формирование ПК при освещении лампой накаливания через светофильтры (режим постоянного тока).....	30
2.3. Морфология полученных структур ПК.....	33
2.4. Спектры фотолюминесценции ПК.....	37
Заключение.....	40
Литература.....	41
Приложение.....	44

Список условных обозначений

ВАХ - вольт-амперная характеристика

МК - монокристаллический кремний

ПК - пористый кремний

СИД - светоизлучающий диод

ФЛ - фотолюминесценция

Аннотация

В работе на основании периодической литературы проанализированы различные механизмы порообразования в кремнии. Управление морфологией ПК осуществлено с помощью освещения в процессе анодирования светом с различной длиной волны. Измерены зависимости напряжения и тока системы кремний-электролит от времени анодирования при освещении светом с различной длиной волны. Исследована морфология поверхности и сколы образцов ПК, сформированных при различных режимах. Выделено 4 типа морфологии пор, которые образуются при определенных сочетаниях процесса анодирования. Измерены спектры ФЛ этих образцов ПК. Сделаны выводы о зависимости морфологии ПК от режимов формирования. Отмечена связь процесса порообразования с кристаллографической ориентацией монокристаллического кремния.

Дипломная работа: 43 с., 21 рис., 25 библиографических источников, приложение на 5 с. Графическая часть представлена на демонстрационных листах и слайдах.

Введение

Основные тенденции развития современной полупроводниковой технологии связаны с повышением степени интеграции и функциональной сложности микросхем, с увеличением их быстродействия. Одним из перспективных направлений в современной технологии полупроводников является использование пористого кремния, получаемого низкотемпературной электрохимической анодной обработкой монокристаллического кремния. Его использование открывает возможность вернуться к традиционной более дешевой кремниевой технологии даже в тех случаях, когда использовались иные вещества и материалы. Использование пористого кремния позволяет решить такие технологические проблемы, как формирование толстых (более 1 мкм) диэлектрических пленок, глубоких легированных слоев, осуществить геттерирование нежелательных примесей. Ожидается, что пористый кремний найдет широкое техническое применение при создании светодиодов, оптопар, газовых сенсоров и других приборов современной микроэлектроники. Изменяя пористость, а также воздействуя на внутреннюю поверхность пористого кремния, например, окислением, удастся получать слои пористого кремния, обладающие интенсивной фотолюминесценцией от ближней инфракрасной до фиолетовой областей спектра с эффективностью до 5%. Это, в свою очередь делает потенциально возможным изготовление светодиодов и лазерных структур для указанных областей спектра, которые затем могут быть легко интегрированы в оптоэлектронные интегральные схемы.

В связи с этим возникает задача целенаправленного регулирования свойств этого материала. Многие свойства пористого кремния остаются не вполне ясными: механизм фотолюминесценции до сих пор остается предметом

дискуссий, непонятен и механизм самоформирования наноразмерных структур пористого кремния, поскольку пористый кремний является новым и достаточно сложным для изучения объектом. Поэтому проблема формирования пористого кремния с заданными параметрами остается по-прежнему актуальной. Одним из путей ее решения является управление морфологией пористой структуры и изучение взаимосвязи этой морфологии с физико-химическими свойствами.

1. Литературный обзор

1.1. Условия формирования пленок пористого кремния

Формирование пленок пористого кремния (ПК) осуществляют анодной обработкой монокристаллического кремния (МК) в электролитах на основе плавиковой кислоты. При анализе анодных процессов на кремниевом электроде интерес представляют следующие аспекты:

- электрохимические реакции, протекающие в системе кремний-электролит;

- условия и особенности формирования ПК на МК с дырочным и электронным типом проводимости;

- влияние условий анодной обработки на параметры пленок пористого материала.

При помещении МК в электролит, содержащий плавиковую кислоту, под действием положительного потенциала на его поверхности протекают многоступенчатые химические реакции [1,2]. Если продукты анодных реакций нерастворимы, образуется пассивирующая пленка, и анодный процесс прекращается. Когда продукты реакций растворимы, возможны образование пористого анодного слоя или электрополировка поверхности.

Для беспрепятственного протекания электрохимических реакций необходимо наличие подвижных носителей заряда положительного знака в приповерхностном слое кремниевого анода и наличие ионов F^- в зоне реакции. Эти условия легко выполнимы для кремния р-типа, основные носители которого заряжены положительно, и несколько труднее - для кремния n-типа. В кремнии n-типа дырки являются неосновными носителями и их концентрация

мала, поэтому для протекания анодной реакции необходимы внешние факторы, стимулирующие генерацию дырок. В приповерхностном слое кремния образуется обедненная область с положительным объемным зарядом, а в электролите на границе раздела - тонкий слой из отрицательно заряженных ионов [9,24,25]. Толщина обедненного слоя и соответствующий потенциальный барьер определяются степенью легирования полупроводника. Без дополнительной генерации дырок или инжекции реакция происходить не будет. Концентрацию дырок в приповерхностном слое кремния n-типа можно увеличить несколькими способами:

- нагреванием,
- воздействием электромагнитного излучения,
- ударной ионизацией при электрическом пробое приповерхностной области пространственного заряда в кремнии.

Для характеристики электрохимических анодных процессов на кремнии в электролитах на основе плавиковой кислоты используется понятие критической плотности анодного тока [1,12]. Этот параметр является границей, разделяющей электрополировку и процесс образования пористого материала. Экспериментально установлено, что $j_{\text{крит}}$ зависит от скорости доставки ионов фтора из объема электролита к поверхности кремния. При $j < j_{\text{крит}}$ концентрация ионов фтора в зоне реакции высока, при этом образуется ПК. При $j > j_{\text{крит}}$ в зоне анодной реакции недостаточно ионов фтора, и происходит электрополировка. Для оценки величины $j_{\text{крит}}$ используется соотношение, которое учитывает зависимость от концентрации и вязкости электролита при допущении, что концентрация реагирующих частиц определяется в основном их направленной диффузией:

$$j_{\text{крит}} = AC^{5/4}\eta^{-1/4}, \quad (1.1)$$

где A - коэффициент, зависящий от геометрии анода и некоторых физических характеристик границы электролит-кремний, C - концентрация электролита, η - вязкость электролита.

1.2. Механизмы образования структурных особенностей ПК

Простое электрохимическое рассмотрение травления кремния позволяет объяснить электрополировку, но не объясняет селективности травления, а значит и образования ПК.

Для описания процесса формирования ПК использовались несколько моделей [3,4]. На процесс травления могут оказывать влияние полупроводниковые свойства кремния, транспорт носителей в кремнии, транспорт ионов в электролите и особенности поверхности. В связи с этим выделяются следующие модели порообразования в кремнии:

1) Модель, где контакт электролит - кремний рассматривается как барьер Шоттки [4,17].

Пространственные неоднородности кремния приводят к пространственным неоднородностям импеданса барьера Шоттки, а значит, и к неоднородности в распределении тока и локальному удалению кремния. Локальные углубления при этом должны увеличиваться, образуя поры. В конце концов весь объем кремния между порами будет занимать область истощения носителей заряда, когда размер области, занимаемой кремнием, окажутся достаточно малы. Поэтому импеданс границы раздела электролит - ПК становится очень велик, и ток течет главным образом через электролит и границу раздела электролит - кремний у дна пор (рис.1.1). Данная модель позволяет объяснить образование колончатой структуры ПК и, вероятно, она реализуется при травлении сильнолегированного кремния р-типа

проводимости. Область пространственного заряда в таком материале мала, и ток осуществляется туннелированием через потенциальный барьер электролит - ПК. Следовательно, проводимость контакта электролит - ПК достаточно велика. Такая модель, однако, не объясняет образования однородной и разветвленной системы пор или губчатой структуры.

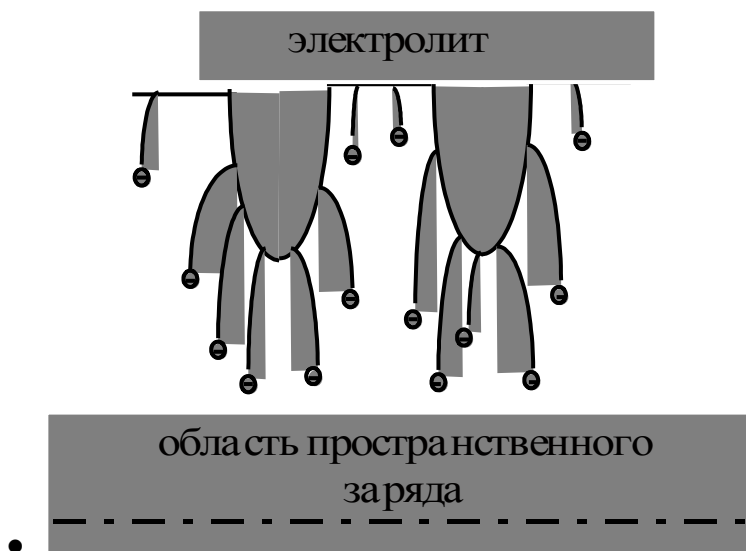


Рис.1.1. Простейшая модель образования пор, основанная на рассмотрении импеданса границы раздела электролит - кремний, предсказывающая колончатую структуру ПК [4].

2) Диффузионная модель [4].

Предполагается, что лимитирующим анодный ток процессом является диффузия дырок из кремния к границе раздела кремний - электролит (рис.1.2). В этом случае становится выгодным образование новых пор (ответвлений E) от уже существующих (поры A и B на рис.1.2). Формирование новых пор способствует увеличению тока, т. к. подключаются новые диффузионные потоки (из области между порами A и B). Вновь образовавшаяся пора распространяется до тех пор, пока расстояние до ближайшей поры не станет равным двум диффузионным длинам. Таким образом, будет идти формирование однородного и разветвленного кремниевого каркаса или губчатой структуры. Диффузионная модель предсказывает также образование в приповерхностной области ПК слоя с большей пористостью.

Экспериментально было показано, что ПК действительно представляет собой двухслойную структуру со слоями разной пористости [12], однако толщина приповерхностного слоя (~1 мкм) слишком велика, чтобы ее можно было объяснить простой диффузионной моделью.

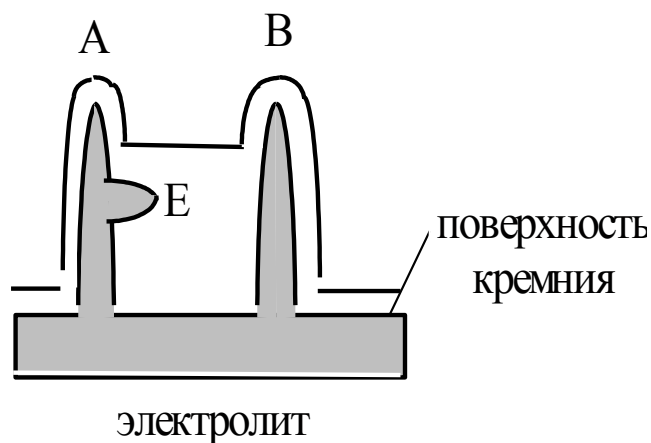


Рис.1.2. Диффузионная модель образования пор приводит к образованию разветвленной системы пор или к губчатой структуре [4].

3) Модель на основе законов электростатики [3].

Формальной основой для построения модели процесса самоформирования может служить локальное уравнение для скорости химической реакции [3]:

$$V(x) \sim k(x)n^a(x,e^-)n^b(x,h^+), \quad (1.2)$$

где k -константа скорости реакции, n -концентрация реагентов, a, b -показатели степени.

Зависимость скорости реакции от координаты x возникает в результате зависимости напряженности поля от рельефа поверхности в данной точке, $E=E(x)$. Величина поля влияет на константу скорости реакции $k(E)$ и на концентрацию реагентов: ионов фтора n_{F^-} и дырок n_{h^+} . При этом понятие рельефа включает в себя в том числе взаиморасположение рассматриваемой точки и уже сформированных пор. К зависимости $k(E(x))$ приводит

уменьшение поверхностного барьера и соответствующее увеличение транспорта дырок сквозь барьер при увеличении локальной напряженности электрического поля $E(x)$. Ускорение травления в точках усиления напряженности поля E обеспечит неустойчивость фронта травления с тенденцией к протравливанию узких и глубоких каналов (неоднородность типа А). На рис.1.3 изображено сечение модельной поверхности, находящейся в контакте с электролитом под анодным потенциалом. Для неоднородности типа В результат будет зависеть от соотношения проводимостей травителя и полупроводника. Если проводимость полупроводника не мала по сравнению с проводимостью травителя, то усиление напряженности в окрестности В приведет к эффективному стравливанию неоднородности, т.е. к электрополировке.

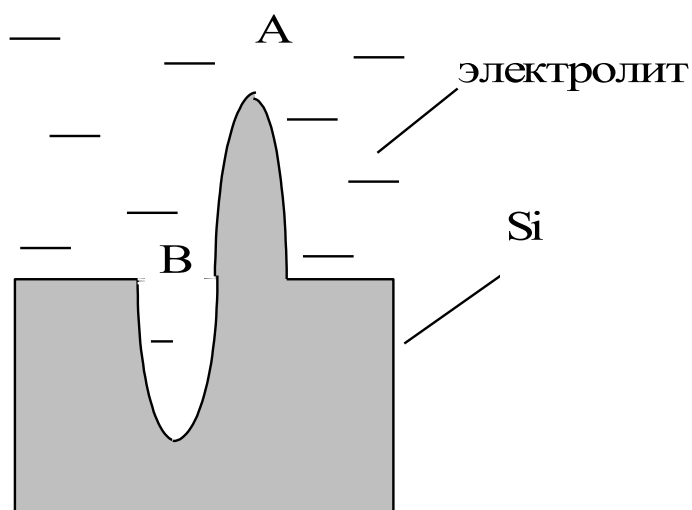


Рис.1.3. Иллюстрация к модели на основе законов электростатики - различные типы неоднородностей на поверхности формирования ПК [3].

Если проводимость полупроводника существенно ниже, чем у травителя, то неоднородность типа В будет представлять собой изолирующую полость в проводящем материале. Полость В будет экранирована, напряженность поля на

границе будет равна нулю и травление остановится, т.к. кремний не взаимодействует с HF без анодного смещения.

Исходно проводимость травителя и полупроводника отличаются мало. Но из-за увеличения ширины запрещенной зоны за счет квантово-размерного эффекта и за счет распространения области обеднения вдоль каналов травления проводимость ПК падает на несколько порядков. Остановка травления происходит сама собой при достижении выпуклой неоднородностью размеров, обеспечивающих проявление квантово-размерных эффектов.

Таким образом на процесс травления оказывают влияние особенности поверхности, т.е. макронеровности поверхности или даже неоднородности на атомном уровне [14,17].

Необходимо также учесть, что под действием поля будет изменяться не только константа скорости реакции. Приложение поля изменит и концентрации заряженных частиц по обе стороны границы. В нашем случае при анодном смещении на образце со стороны полупроводника на границе появятся избыточные дырки, со стороны травителя - избыточные ионы фтора [9,24,25]. Поскольку именно эти частицы и есть активные компоненты реакции травления, их избыток также будет приводить к ускорению травления, так что итоговое увеличение скорости реакции будет обеспечиваться суммой двух механизмов.

Как видно, ни одна из моделей не дает полного объяснения механизма образования ПК. К настоящему времени отсутствует единая общая теория порообразования в кремнии.

1.3. Механизм порообразования при анодировании кремния n-типа

В [2] рассмотрено несколько вариантов кинетики формирования пор:

1) равномерное увеличение диаметра протравленных каналов при их постоянном количестве на единицу поверхности пластины (рис.1.4а);

2) увеличение диаметра канала травления по мере углубления в обрабатываемый материал при постоянном количестве каналов на единицу поверхности пластины (рис.1.4б);

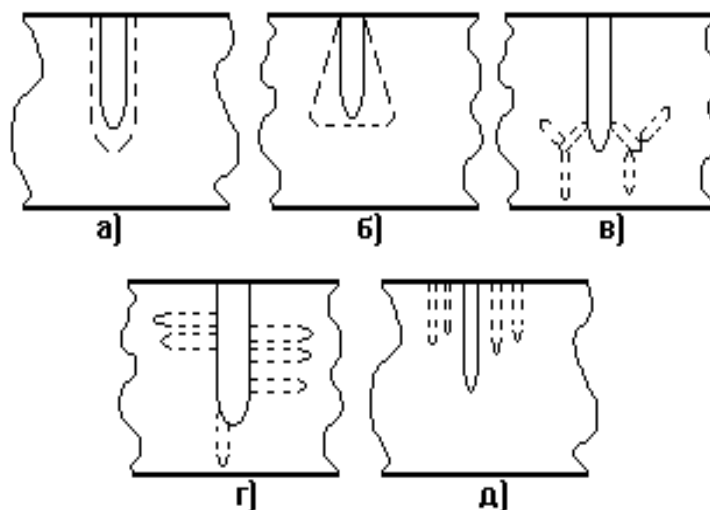


Рис.1.4. Механизм порообразования при анодировании кремния n-типа [2].

3) ветвление каналов по мере углубления в обрабатываемый материал при постоянном их сечении (рис.1.4в);

4) образование новых каналов на стенках пор в направлении, перпендикулярном их оси (рис.1.4г);

5) образование новых каналов на поверхности раздела с электролитом (рис.1.4д).

Первый вариант не может реализовываться, т.к. он противоречит основному механизму образования пор, согласно которому осаждение аморфного кремния на границе обрабатываемого материала с электролитом препятствует равномерному его травлению. Второе и третье предположения должны приводить к значительному увеличению пористости вглубь пластины, что при максимально достигнутой пористости вызвало бы отслаивание ПК от подложки, а это противоречит экспериментальным данным.

Преимущественное действие пятого механизма привело бы к равномерному травлению поверхности пластины без образования ПК. Отсюда сделан вывод о существенном преобладании четвертого, “кактус”-механизма, хотя в реальном процессе могут принимать участие все перечисленные механизмы.

1.4. Влияние режимов обработки на морфологию ПК n-типа

Взгляды на морфологию ПК претерпели за последнее время значительную эволюцию. Ранее считалось, что морфология ПК зависит в основном от типа и уровня легирования. В ряде работ затрагивалось влияние дополнительных факторов (таких, как освещение образца) на физико-химические свойства ПК [13]. Управлять размерами нанокристаллитов можно с помощью изменения токовых режимов, длительности анодирования, освещенности образца.

В работах [6,16,21] исследовалось влияние длины волны иницирующего освещения на структуру ПК, образующегося при анодировании МК n-типа. В работе [6] выделены три основных типа структур на определенной стадии процесса анодирования:

- 1) толстые, ветвящиеся, “кактусообразные” поры в слое толщиной 8-10 мкм,
- 2) параллельные друг другу, развитые в поперечном направлении поры с крупными полостями на концах в слое толщиной 15-25 мкм,
- 3) тонкие длинные поры, расположенные перпендикулярно к поверхности пластины, в слое толщиной ~35 мкм, “ливневая структура”.

Для структур 1 и 2 типов характерно, кроме того, наличие приповерхностного тонкого очень развитого слоя, который утолщается при увеличении времени анодирования и придает образцам рыжеватую-коричневую окраску. Для структур типа 3 этот слой становится хорошо заметным при

больших временах анодирования. На временах обработки порядка 20 мин. структуры типа 1 и 2 практически не отличаются друг от друга.

Структура типа 1 наблюдается при использовании желтого светофильтра, а также при подсветке без фильтра, что связано с более интенсивной желтой областью в спектре излучения вольфрамовой лампы. Структура типа 2 наблюдается при работе с красным и синим светофильтрами. Структура типа 3 наблюдается при использовании зеленого светофильтра. Начальная стадия процесса порообразования в этом случае сопровождается кратковременным переключением цепи из режима стабилизации тока в режим стабилизации напряжения, что связано с дефицитом неравновесных носителей.

С точки зрения морфологии пористого слоя для кремния n-типа характерно одновременное сосуществование микро- и макроструктуры, т.е. наличие двух различных масштабов [15]. Макроструктура- это кластеры микроструктуры, которые могут стравливаться и осыпаться, образуя макрополости. Могут существовать также и макрокластеры, заполненные микроструктурой. Контуры макроструктуры повторяют контуры разросшейся микроструктуры.

1.5. Характер динамики системы электролит-кремний n-типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты

О процессах, происходящих в ходе порообразования, можно судить как по динамике основных параметров системы, так и по окончательно сформированной морфологии пористой структуры. Проблемы динамического поведения параметров системы плавиковая кислота-кремний в ходе процессов порообразования, как и вопросы, связанные с морфологией образующейся пористой структуры, изучены недостаточно хорошо. Хронопотенциограммы свидетельствуют о достаточно сложном, нелинейном поведении потенциала со

временем. В настоящее время существует настоятельная потребность дальнейшего исследования системы с целью развития новых подходов к созданию общей теории порообразования в кремнии.

Чрезвычайно информативным с точки зрения построения общей теории является изучение ВАХ и их изменения со временем, а также исследование зависимостей напряжения от времени $U(t)$ для системы электролит-кремний. На основе этих данных можно выделить информацию о физико-химических процессах, происходящих в системе кремний-электролит в ходе анодирования [8,10,15].

На рис.1.5 представлена ВАХ электролитической ячейки [4]. В области малых анодных токов (напряжений) ток экспоненциально растет с напряжением, что указывает на определяющую роль в протекании тока потенциального барьера на границе электролит - ПК. Эта область ВАХ (А) соответствует образованию ПК. В области больших напряжений (С) реализуется режим полирования.

Для кривой $U(t)$ характерна резонансная форма, с различной амплитудой в зависимости от параметров системы (рис.1.6) [8,15]. На графике, соответствующем образованию 3-го типа морфологии (см. классификацию в 1.4), хорошо заметен участок с осцилляциями $U(t)$. На графиках, соответствующих образованию других типов морфологии, осцилляции менее заметны, хотя имеются в наличии. Хронопотенциограммы в виде резонансных кривых обнаруживают осцилляции на ниспадающей части зависимости $U(t)$, причем чем выше содержание изопранола и ниже освещенность образца, тем больше амплитуда колебаний.

Характер зависимости $U(t)$ радикально меняется для состава электролита из HF и изопранола в соотношении 1:3 по объему. При определенных условиях анодирования появляется ярко выраженная осцилляционная

зависимость $U(t)$. Амплитуда и частота осцилляций зависит от параметров системы (в данном случае от условия освещения образца).

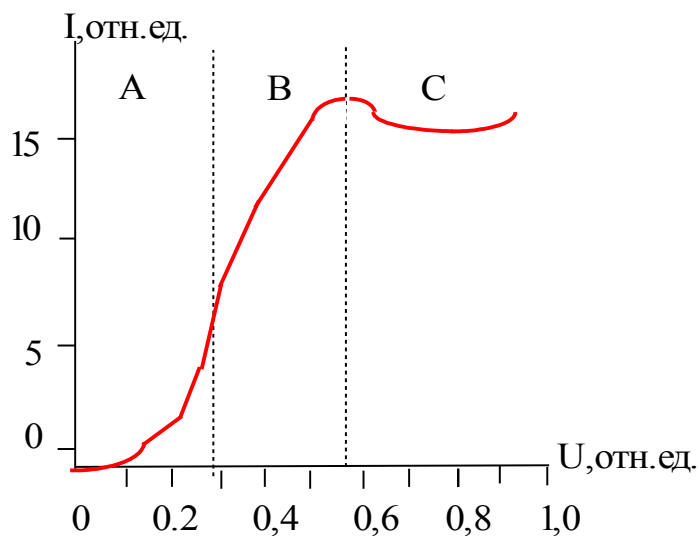


Рис.1.5. Вольт-амперная характеристика ЭХЯ. Электрохимические режимы травления кремния: А-образование пор, В-переходная область, С-режим полирования [4].

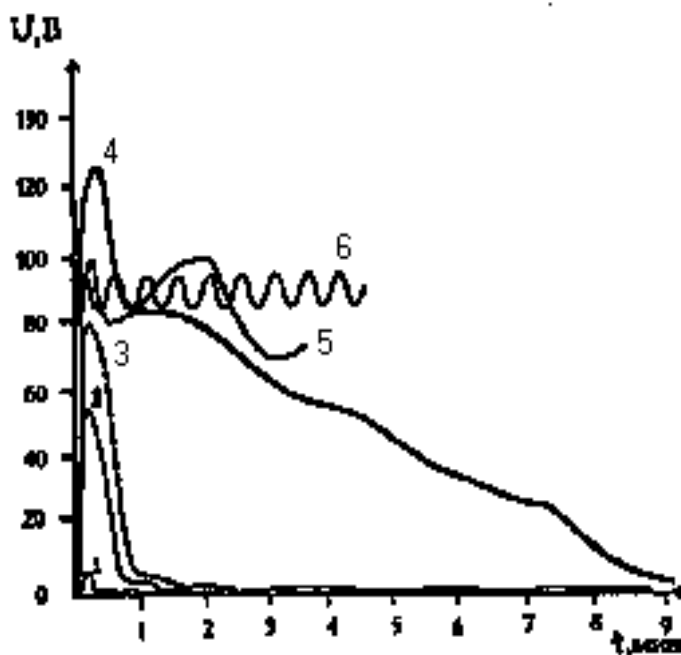


Рис.1.6. Зависимости напряжения U в системе электролит-кремний от времени анодирования t для раствора из HF и изопропанола в соотношении 1:1 по объему: 1- для нулевого типа морфологии, 2- для первого типа морфологии, 3- для второго типа морфологии, 4- для третьего типа морфологии. Для раствора из HF и изопропанола в соотношении 1:3 по объему: 5,6- для различных условий освещения анодируемого образца,

причем для зависимости 6 интенсивность освещения более высокая, чем для зависимости 5 [8].

Зависимостям для состава HF с изопропанолом в соотношении 1:1 соответствует образование достаточно равномерной и однородной структура пор с различного типа морфологией в зависимости от выбора рабочей точки на ВАХ, причем образование пористой структуры вполне управляемо выбором рабочей точки на ВАХ.

В случае строго осциллирующей зависимости $U(t)$ пористая структура обладает неоднородной морфологией и представляет собой слои пор разной длины с самоподобной на разных масштабах формой пор либо достаточно причудливо чередование “ливневой” структуры со структурой в виде расходящихся из общего центра пучком пор, либо же структуры типа “ласточкин хвост”.

На рис.1.7 приведены зависимости анодного потенциала от времени анодирования кремния n^+ -типа, позволяющая судить о кинетике процесса [2]. Они получены при анодировании МК в 48%-ном растворе плавиковой кислоты в гальваностатическом режиме. Вид зависимостей, соответствующих большим $j > 10$ мА/см² и малым $j < 5$ мА/см² плотностям анодного тока существенно разный. При больших плотностях тока формовки независимо от концентрации HF в электролите наблюдается быстрый рост анодного потенциала в начале процесса, а затем его насыщение. При малых плотностях тока формовки за начальной стадией роста анодного потенциала следует стадия его уменьшения, а затем выхода на насыщение. Это говорит о том, что скорость образования пленки аморфного кремния на поверхности пластины в начальный момент анодной реакции несколько выше, чем скорость ее стравливания, в результате чего общее электрическое сопротивление системы возрастает, что и приводит к росту анодного потенциала.

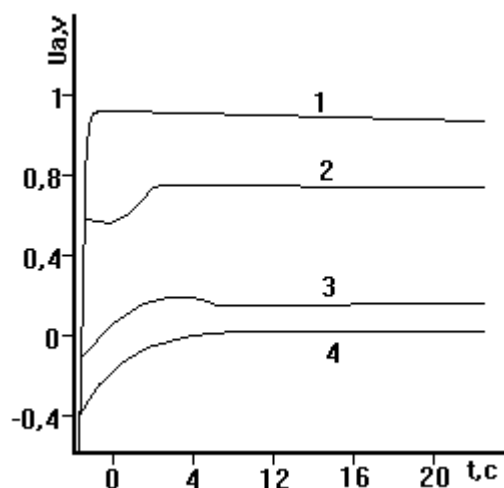


Рис. 1.7. Зависимость напряжения от времени обработки кремния n-типа в 48%-ой HF при плотности анодного тока: 1-30 мА/см², 2-10 мА/см², 3-0,5 мА/см², 4-0,1 мА/см² [2].

1.6. Фотолюминесценция пористого кремния

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) ПК наблюдались три характерные полосы: интенсивная полоса в видимой области спектра (1,4...2,0 эВ) и два относительно слабых пика в инфракрасной (0,8...1,3 эВ) и голубой (2,5...2,8 эВ) областях спектра. Наибольший интерес представляет самая интенсивная из них в видимой области. В свежеприготовленных неокисленных образцах наблюдается, обычно, только эта основная полоса ФЛ, причем изменяя пористость, можно менять положение ее максимума в широких пределах (1,4...2,0 эВ).

Для объяснения наблюдающейся в ПК наиболее интенсивной полосы ФЛ в видимой области спектра предлагалось несколько десятков моделей, которые можно свести к следующим основным моделям [4,5].

1) Простая квантово-размерная модель, согласно которой энергия края поглощения и положение полосы ФЛ определяются шириной запрещенной зоны ПК, увеличенной за счет квантово-размерного эффекта.

2) Комбинированная квантово-размерная модель, предполагающая, что ширина запрещенной зоны ПК определяется квантово-размерным эффектом, а

излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда осуществляется через поверхностные состояния. Вследствие этого энергия излучаемых квантов света меньше ширины запрещенной зоны.

В этих двух моделях ПК считается почти прямозонным, что обеспечивает высокую скорость излучательной рекомбинации.

3) Молекулярная модель, согласно которой излучательные переходы осуществляются в молекулах (таких, как силоксены, гидриды и др.), расположенных на поверхности кристаллитов.

4) Модель, в которой люминесцирующим элементом является структурно-нарушенный кремний. Релаксация решетки кремния, вызванная ее обрывом на поверхности и пассивацией оборванных связей кремния водородом и кислородом, приводит к разупорядочению структуры и увеличению ширины запрещенной зоны. Излучательные переходы осуществляются через хвосты плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны.

Однако механизм ФЛ до сих пор остается предметом дискуссий.

2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы и оборудование, использовавшиеся в эксперименте

В работе исследуется влияние длины волны инициирующего освещения на структуру и оптические свойства ПК, образующегося при анодировании МК n-типа.

Образцы ПК изготавливались на подложках МК с эпитаксиальным слоем n-типа с удельным сопротивлением $\rho=24,2-25 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, толщиной $d=30,9 \text{ мкм}$ и ориентацией (111). Анодное травление осуществлялась по стандартной технологии [2,22] в электрохимической ячейке (ЭХЯ) с позолоченным катодом. Напряжение формовки $U=10-20 \text{ В}$ и ток задавались источником постоянного тока Б5-50 (погрешность задания тока составляет 17 % при $I=5 \text{ мА}$, напряжения - 3,5 % при $U=10 \text{ В}$). Электролитом служила смесь 48%-ой плавиковой кислоты HF и этилового спирта в объемном соотношении 1:1. Время травления образцов составляло 5-20 мин. Схема установки представлена на рис.2.1.

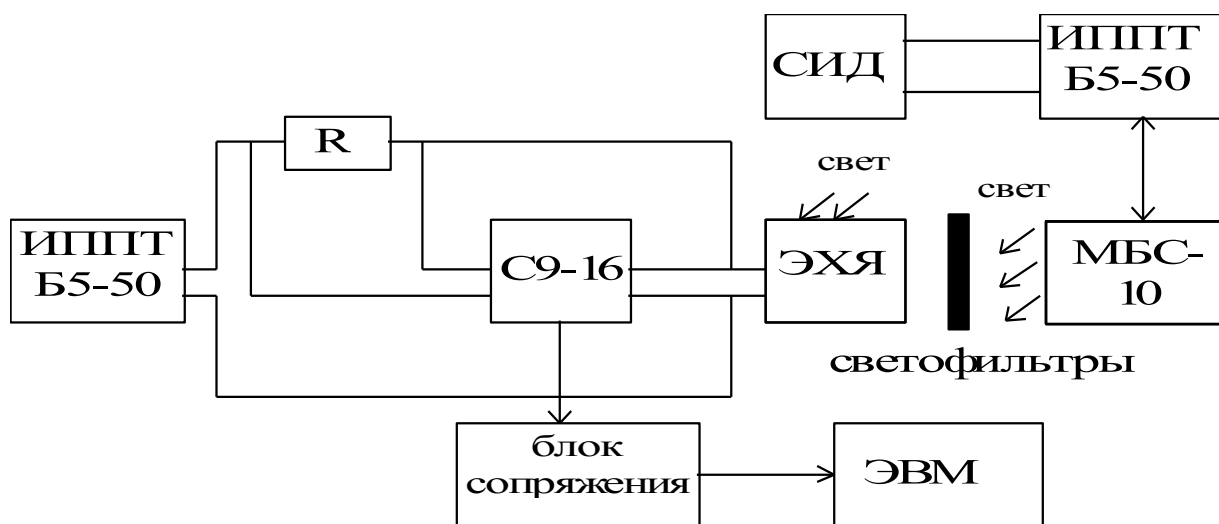


Рис.2.1. Схема установки, на которой производилось формирование слоев ПК и измерение характеристик процесса травления.

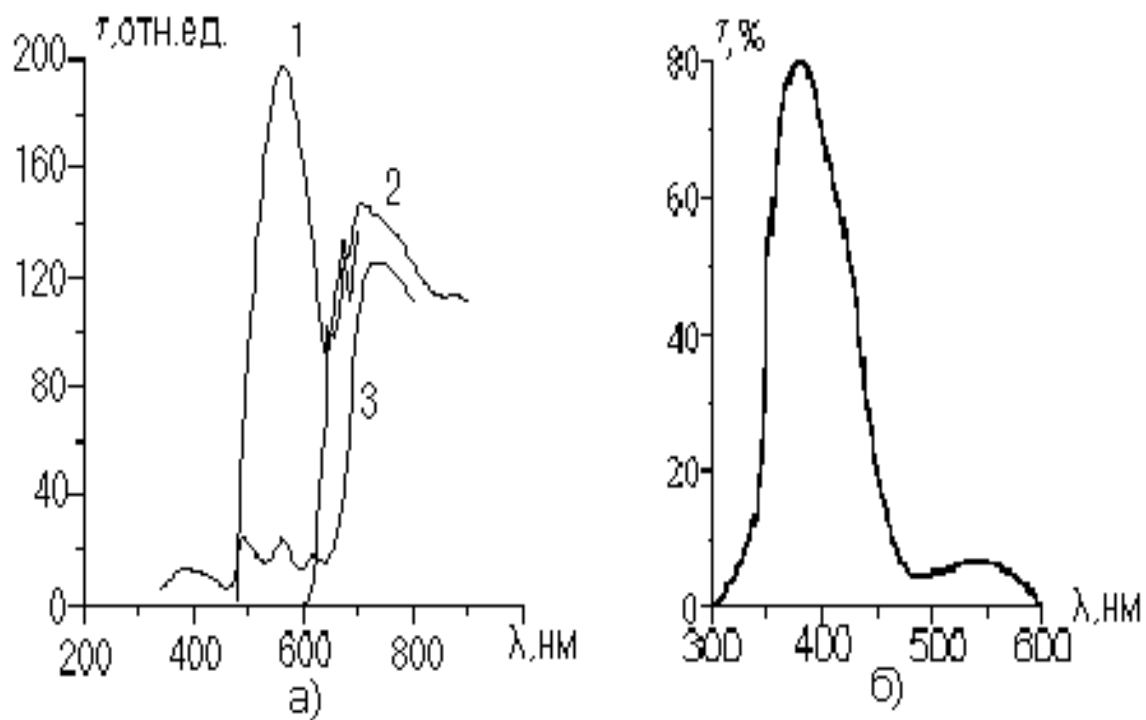


Рис.2.2. Спектры пропускания светофильтров: а) 1-зеленого, 2-красного, 3-синего; б) сине-фиолетового

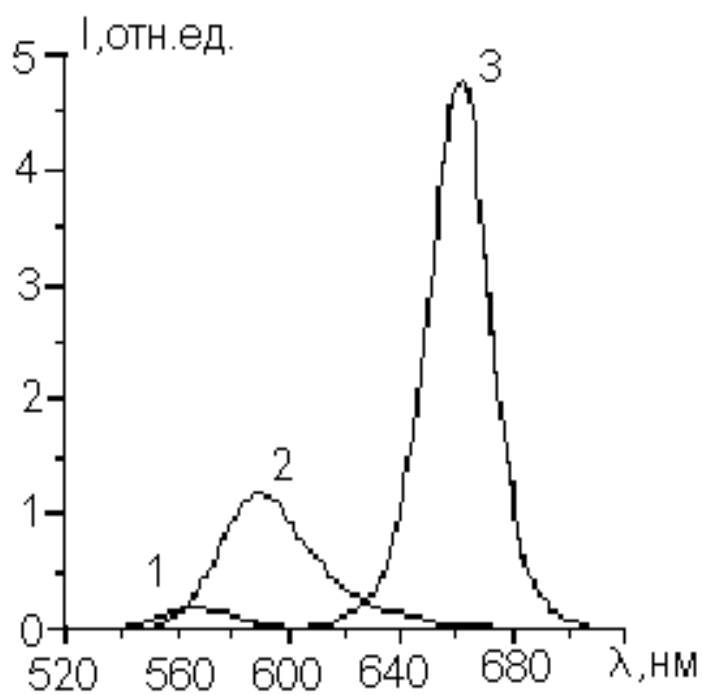


Рис.2.3. Спектры излучения СИД: 1-зеленого, 2-желтого, 3-красного.

Подсветка образца для генерации неосновных носителей (дырок) осуществлялась тремя способами:

1) с помощью лампы накаливания мощностью 20 Вт через синий, зеленый и красный светофильтры, с максимумами пропускания 380, 560 и 700 нм соответственно. Спектры пропускания светофильтров были измерены на спектрофотометре СФ-41 и представлены на рис. 2.2а. Яркость лампы накаливания была измерена яркомер-люксметром ЯРМ-3-БПРУ и составляла $1,2 \cdot 10^2$ Кд/м² (погрешность измерения составляет 8%). Для фокусировки света на образец использовался микроскоп МБС-10, через микроскоп также наблюдали за изменениями в зоне реакции;

2) с помощью люминесцентного осветителя ОИ-28 через стандартный сине-фиолетовый светофильтр ФС-1 с максимумом пропускания 380 нм. Спектр пропускания представлен на рис.2.2б;

3) с помощью зеленого, желтого и красного светодиодов (СИД) с максимумами излучения 568, 590 и 660 нм. Спектры излучения СИД измерены на малогабаритном универсальном монохроматоре МУМ-2 и представлены на рис.2.3.

Для измерения зависимостей тока и напряжения в ЭХЯ от времени анодирования использовался запоминающий осциллограф С9-16 (погрешность измерения не превышает 4%), информация с которого выводилась на ЭВМ.

Первоначально была изготовлена ЭХЯ [2], и собрана установка. Экспериментально были подобраны оптимальные технологические режимы изготовления слоев ПК. Было получено 64 образца. Из них было отобрано 28 образцов, с которыми в дальнейшем проводились исследования.

Исследование поверхности и сколов слоев ПК проводилось на интерференционном микроскопе МИИ-4. Размеры структур измерялись с помощью фотоэлектрического окуляра-микрометра ФОМ-2-16.

2.2. Электрохимические исследования

Целью экспериментальных исследований в электрохимии является изучение природы и механизма электрохимических реакций. Токовые методы основаны на изучении явлений при прохождении через систему стационарного или нестационарного тока.

Исследование коррозии (самопроизвольного растворения) Si в присутствии раствора плавиковой кислоты сопряжено со значительными трудностями в связи с тем, что система в электрохимическом отношении неустойчива, она нестабильна во времени. Возникают трудности поддержания потенциала или тока на постоянном уровне. При электрохимических исследованиях система поляризуется анодно от внешнего источника тока при постоянном значении тока и измеряется напряжение на ЭХЯ.

2.2.1. Формирование ПК при освещении СИД

Первая серия образцов изготавливалась при подсветке СИД с разной длиной волны излучения (рис.2.3). На ЭХЯ подавали напряжение формовки $U=10$ В и ток $I=5$ мА. Зависимости токов от времени анодирования при освещении СИД с разной длиной волны излучения представлены на рис.2.4-2.6. Процесс анодирования проходил в режиме постоянного напряжения. Видно, что величина тока, проходящего через ЭХЯ мала, т.к. мала интенсивность света СИД. При этом реакция на поверхности кремниевого электрода идет очень слабо. Процесс травления кремния шел очень медленно, поэтому для освещения стали использовать лампу накаливания с различными светофильтрами.

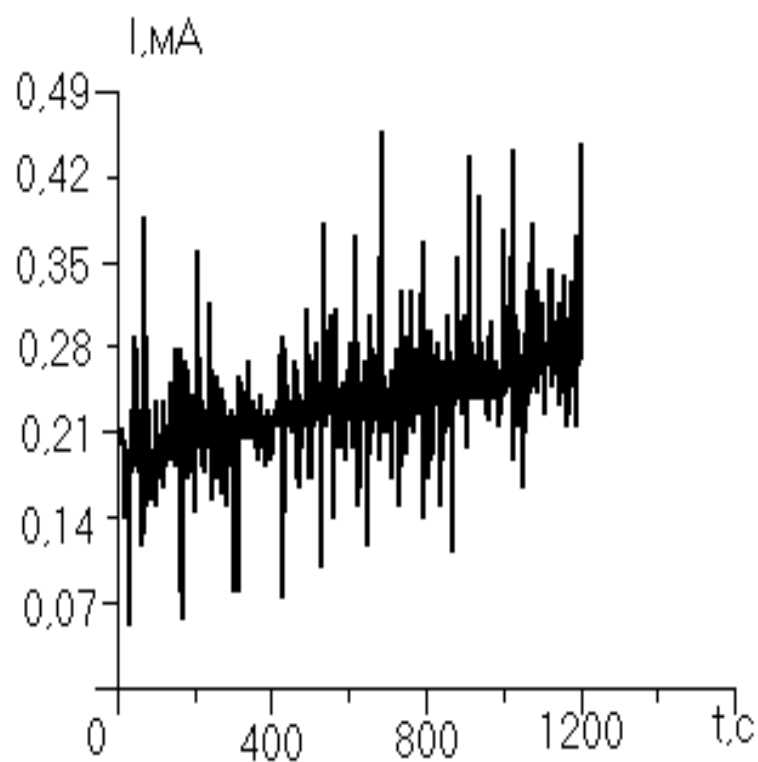


Рис.2.4. Изменение тока через ЭХЯ в процессе анодирования при освещении красным СИД

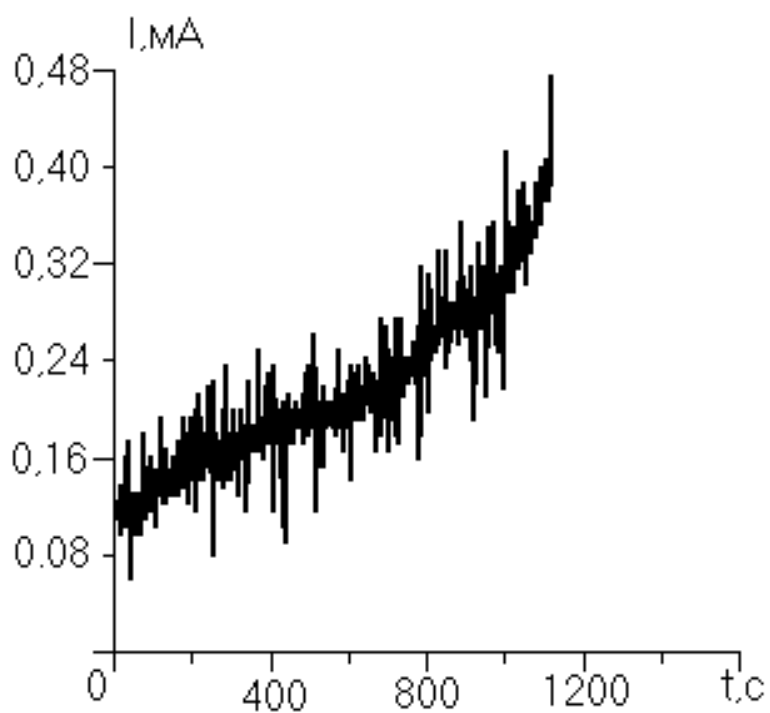


Рис.2.5. Изменение тока через ЭХЯ в процессе анодирования при освещении зеленым СИД

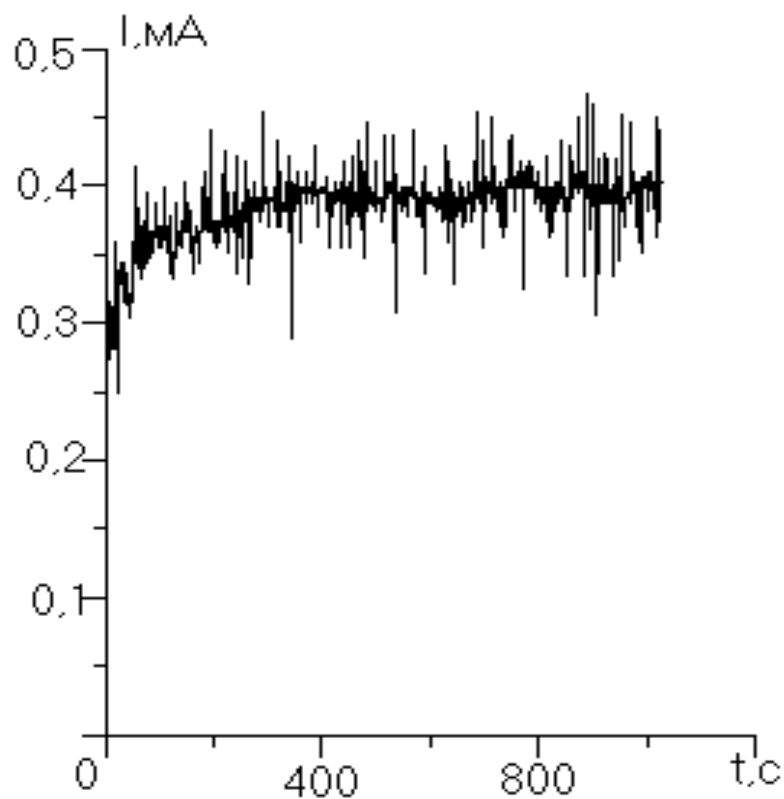


Рис.2.6. Изменение тока через ЭХЯ в процессе анодирования при освещении желтым СИД

2.2.2. Формирование ПК при освещении лампой накаливания через светофильтры (режим постоянного напряжения)

При изготовлении второй серии образцов ПК для освещения использовали лампу накаливания с различными светофильтрами (рис.2.2). На ЭХЯ накладывали постоянное напряжение формовки $U=10$ В. За время травления ток не успевал стабилизироваться и процесс происходил в режиме постоянного напряжения. При этом изменение тока в процессе анодирования также фиксировали запоминающим осциллографом С9-16.

На рис.2.7 представлены зависимости изменения тока через ЭХЯ в процессе анодирования $I(t)$ при освещении светом с различной длиной волны.

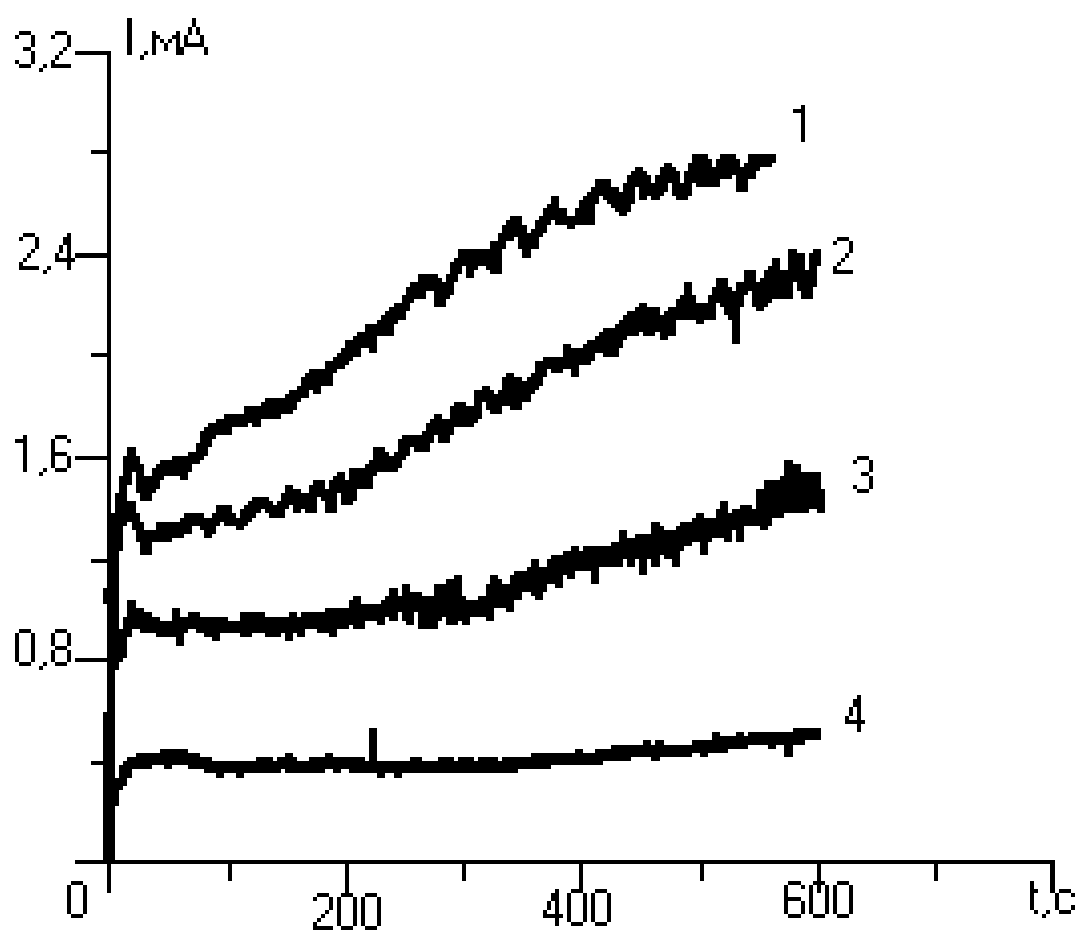


Рис. 2.7. Изменение тока через ЭХЯ в процессе анодирования при одновременном освещении через светофильтры: 1-синий, 2-красный, 3-зеленый, 4-сине-фиолетовый. Напряжение на кремниевом аноде $U=10$ В.

Зависимости $I(t)$ имеют сложный немонотонный характер. В первый момент через электрод проходит большой ток, в значительной степени связанный с зарядением двойного электрического слоя из-за изменения потенциала. На графиках хорошо заметны участки с колебаниями. При чем, колебательный процесс наступает через разное время после начала травления. При освещении через красный светофильтр колебания начинаются примерно через 1 мин., т.е. практически в самом начале травления. При освещении через синий светофильтр колебательный процесс начинается примерно через 4 мин. При освещении через зеленый светофильтр колебания менее заметны, хотя и имеются в наличии. При освещении через сине-фиолетовый светофильтр зависимость не имеет колебательного характера. Частота колебаний больше при освещении через красный светофильтр и меньше при освещении через синий светофильтр. Различна также и амплитуда колебаний.

На процесс самоформирования структуры ПК существенно влияют неоднородности подложки (границы зерен, дислокации, включения). В этих местах возможно ускорение электрохимической реакции, т.е. местная активация поверхности. Следствием этого является неустойчивость фронта травления, тенденция к образованию каналов.

Таким образом по зависимостям изменения тока в процессе анодирования мы можем охарактеризовать процессы, происходящие в ходе порообразования. Число колебаний характеризует количество каналов травления, образовавшихся на поверхности ПК.

2.2.3. Формирование ПК при освещении лампой накаливания через светофильтры (режим постоянного тока)

Образцы также изготавливались при освещении лампой накаливания через различные светофильтры (рис.2.2). Травление кремния осуществлялось при напряжении формовки $U=20$ В и плотности тока $j=25$ мА/см². При этом происходило быстрое переключение цепи в режим стабилизации тока, и дальнейшее травление образца происходило в этом режиме. Соответствующие зависимости напряжения на ЭХЯ от времени анодирования при освещении через разные светофильтры представлены на рис.2.8-2.11.

На графиках можно выделить несколько характерных участков. Наблюдается быстрый рост напряжения в начале анодного процесса. Это говорит о том, что скорость образования пленки аморфного кремния на поверхности кремниевой пластины в начальный момент несколько выше, чем скорость ее стравливания, в результате чего общее электрическое сопротивление системы возрастает, что и приводит к увеличению напряжения. Затем на кривой появляется задержка потенциала. Идет реакция на поверхности кремниевого электрода. Длительность этого процесса различна при освещении светом с разной длиной волны (до 3 мин). На ниспадающем участке кривой $U(t)$ присутствует участок с колебаниями. Этот участок связан с формированием в кремнии глубоких каналов травления.

Таким образом, мы получаем наглядную картину того, что происходит на поверхности кремния при взаимодействии ее с электролитом. Периодические колебания тока связаны с активированием и пассивированием поверхности кремния. Каждый пик соответствует зарождению нового канала травления (ток течет по каналу с низким сопротивлением).

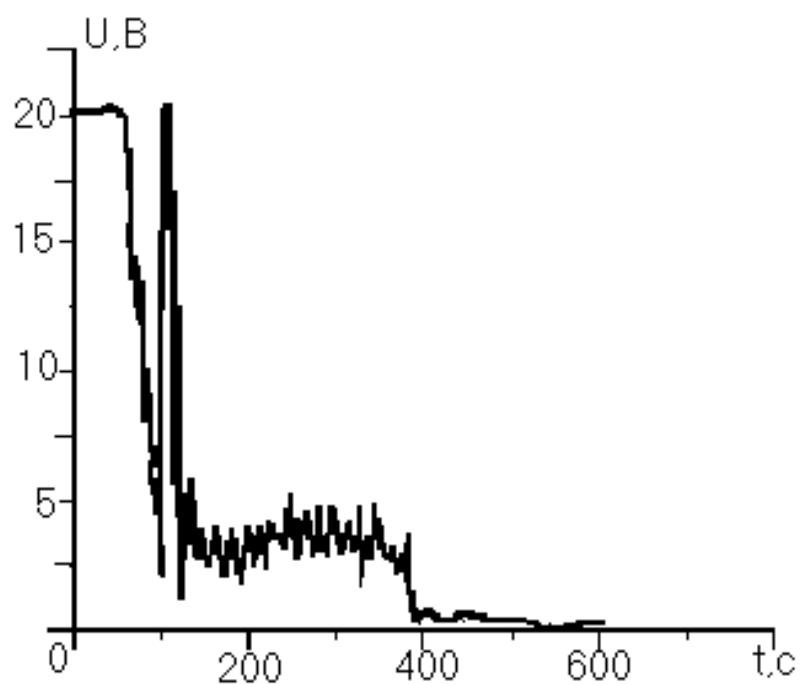


Рис.2.8. Изменение напряжения на ЭХЯ в процессе анодирования при освещении через красный светофильтр

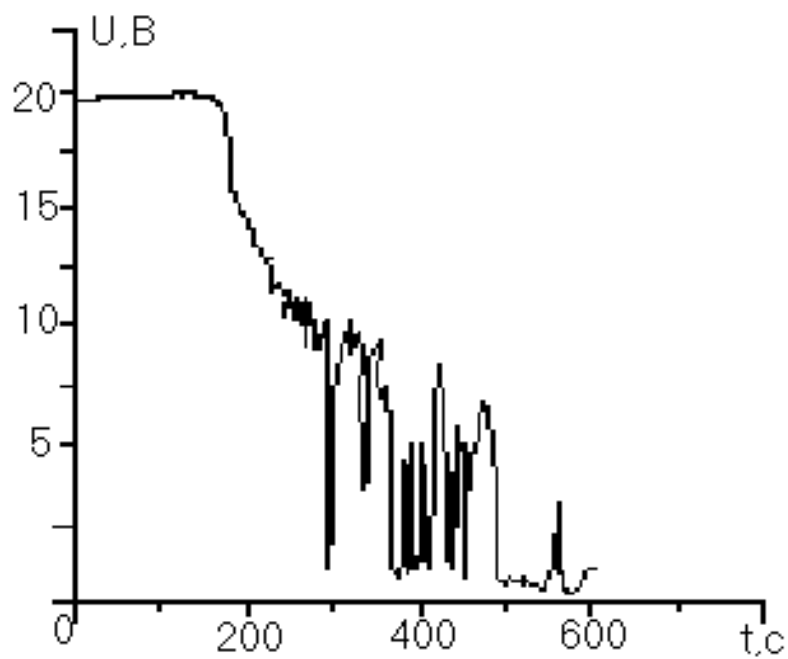


Рис.2.9. Изменение напряжения на ЭХЯ в процессе анодирования при освещении через зеленый светофильтр

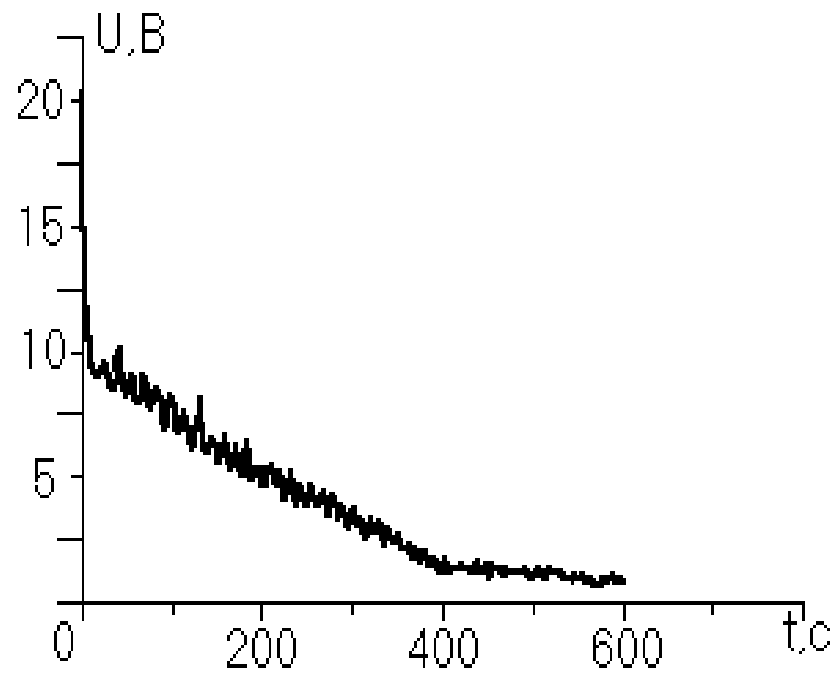


Рис.2.10. Изменение напряжения на ЭХЯ в процессе анодирования при освещении через синий светофильтр.

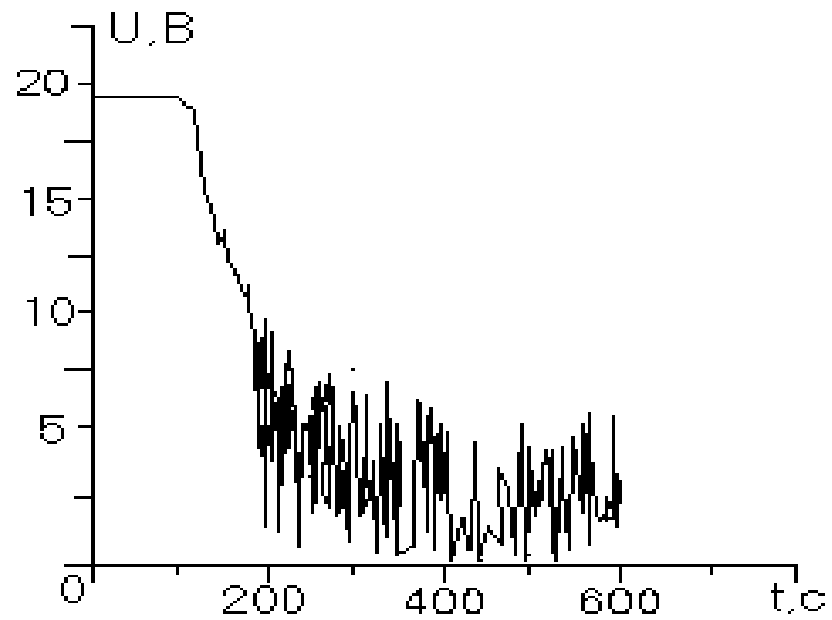


Рис.2.11. Изменение напряжения на ЭХЯ в процессе анодирования при освещении без светофильтра.

Ширина нижних пиков характеризует время нахождения участка поверхности кремния в активном состоянии. Ширина верхних пиков характеризует время нахождения кремния в пассивном состоянии, когда подавляется процесс травления.

Однако при использовании этого режима формирования ПК получались с менее равномерно протравленной поверхностью, чем при использовании режима постоянного напряжения.

Т.о. полученные зависимости напряжения и тока от времени анодирования наглядно характеризуют процессы, происходящие в ходе порообразования.

2.3. Морфология полученных структур ПК

При вышеизложенных условиях формирования ПК образовывалось несколько типов структур макропор. На рис. П-1-П-9 представлены фотографии поверхности и сколов образцов ПК, полученных с помощью микроскопа МИИ-4 (увеличение $\approx 1200^*$).

При использовании подсветки с помощью СИД в виду малой интенсивности освещения образца реакция на поверхности кремния шла слабо, ток через систему кремний - электролит был мал (рис.2.9-2.11), т.к. рабочая точка находится в области А на ВАХ (рис.2.12). Поэтому поверхность кремния была практически не протравлена (рис.П-1). Но на поверхности кремния можно было наблюдать возникновение структур, аналогичных структурам, полученным при малых временах анодирования (≈ 1 мин.) (рис.П-2). Эти структуры представляют собой кольцевые скопления пор и имеют диаметр 50-100 мкм. Некоторые из этих структур начинали заполняться порами и внутри.

По-видимому, процесс формирования ПК начинается с образования кольцевых скоплений пор, затем происходит постепенное их заполнение

порами внутри от краев к центру структур. Таким образом происходит постепенное заполнение порами всей поверхности кремния. Это противоречит утверждению, что большинство каналов травления зарождается в начальный период [10].

При использовании для подсветки лампы накаливания с различными фильтрами поверхность кремния была протравлена равномерно (рис. П-3). Толщина слоя ПК достигала 27 мкм.

При напряжении формовки $U=10$ В, т.е. в области В на ВАХ (рис.2.12), наблюдалось образование макроструктур трех типов:

- 1) тонкие параллельные друг другу поры в слое толщиной 23 мкм (“ливневая структура”) (рис.П-4);
- 2) структура типа “ласточкин хвост” в слое толщиной 20-22 мкм (рис.П-5);
- 3) “колончатая структура” в слое толщиной 18 мкм (рис. П-6).

Структура 1 наблюдается при работе с красным светофильтром. Структура типа 2 наблюдается при работе с зеленым светофильтром. Структура типа 3 наблюдается при работе с синим светофильтром.

Именно для образцов, у которых зависимость $I(t)$ имеет колебательный характер (кривые 1-3 на рис. 2.8), наблюдаются особенности морфологии, т.е. образуются макроструктуры различного типа.

При одинаковых электрических параметрах и длительности процесса анодирования толщина ПК при освещении светом с различной длиной волны отличается. Это можно объяснить тем, что коэффициент поглощения у света разной длины волны различен (рис. 2.13) : он больше у синего света и меньше у красного [7]. Глубина проникновения света в образец $d \sim 1/\alpha$ больше для красного света. В случае подсветки синим светом глубина проникновения света существенно меньше. Поэтому освещая образец в процессе травления светом с

разной длиной волны удается получить структуры с различной толщиной пористого слоя и с различной морфологией.

При напряжении формовки $U=20$ В структуры, полученные при использовании света с различной длиной волны, идентичны. При использовании этого режима формирования ПК наблюдается структура в виде толстых “ветвящихся” макропор (рис. П-7-П-8) в слое толщиной 18-27 мкм. Следовательно при больших напряжениях формовки, образуется более разветвленная структура.

Т.о., поры различной морфологии характеризуются разной степенью разветвленности и различным отношением длины макропористой структуры к ее поперечным размерам.

При использовании освещения лампой накаливания без светофильтров на сколе образца ПК не наблюдалось образования макроструктур, т.е. образовалась микроструктура в виде почти сплошного слоя.

На сколах всех образцов видно, что макропоры преимущественно направлены в глубину под углом 60° к поверхности. Т.е. растравливание происходит быстрее по направлениям типа [110]. Наблюдается ярко выраженный кристаллографический характер травления.

Следовательно, процесс электрохимического травления кремния включает несколько механизмов формирования пор, в том числе и механизм, проявляющийся в кристаллографической анизотропии растворения кремния.

Т.о. образованием пористой структуры различной морфологии можно управлять выбором электрических параметров процесса анодирования и длины волны инициирующего освещения.

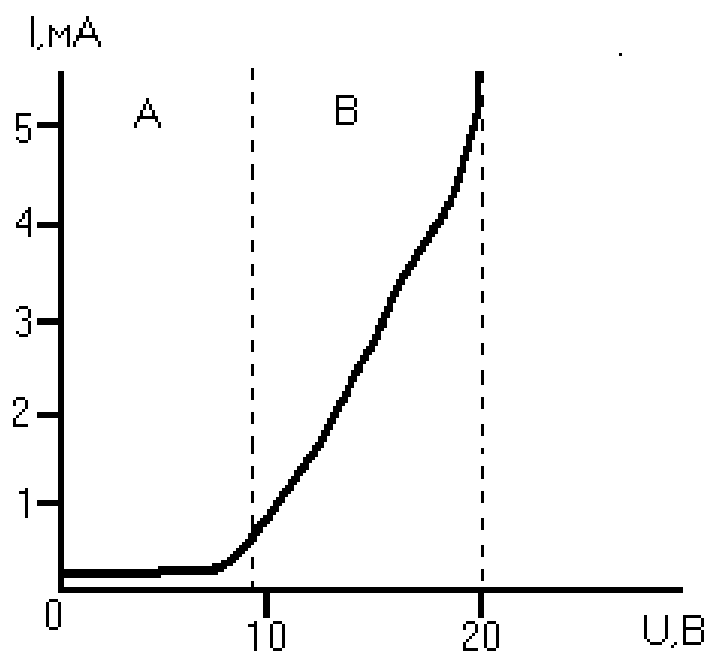


Рис. 2.12. ВАХ ЭХЯ в области образования ПК: А-область образования кольцевых структур, В-область образования однородной структуры макропор

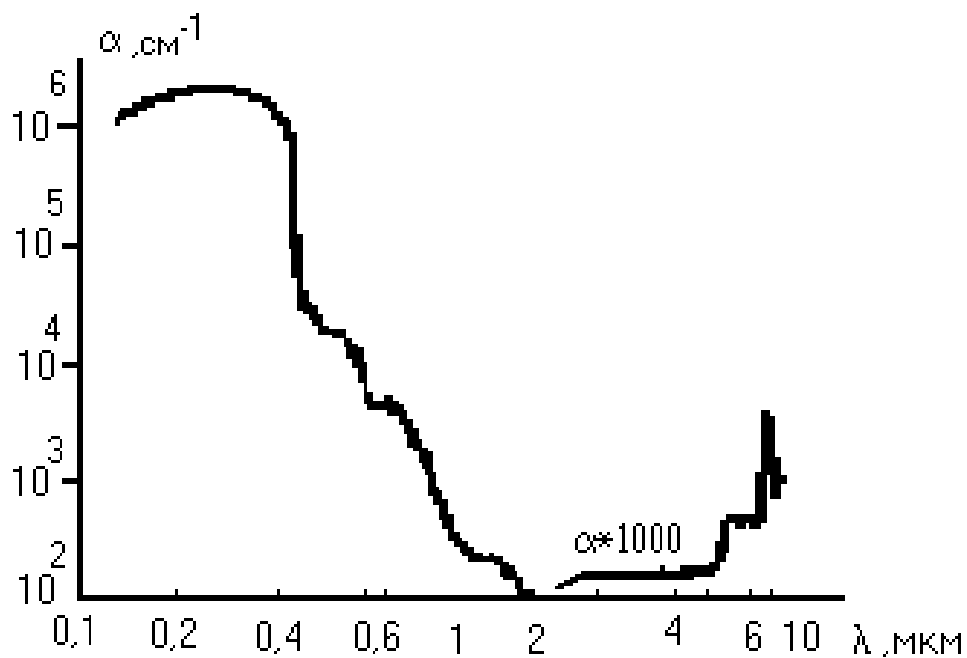


Рис. 2.13. Коэффициент поглощения для кристаллического кремния [7]

2.4. Спектры фотолюминесценции ПК

В работе исследовалась ФЛ образцов ПК, полученных при напряжении формовки $U=10$ В с одновременным освещением в процессе анодирования светом с различной длиной волны.

Внутренняя поверхность ПК покрыта водородом и инертна к воздействию ионов фтора, если из кремниевого анода не поступают дырки. Поэтому для получения ПК из подложек n-типа проводимости в процессе травления образцы освещают для генерации неравновесных дырок. Согласно модели Лехмана [4] в процессе травления размер кристаллитов уменьшается и растет ширина запрещенной зоны ПК, например, за счет квантово-размерного эффекта. Когда ширина запрещенной зоны становится больше, чем энергия квантов света иницилирующего освещения, то генерация неравновесных носителей прекращается и процесс травления останавливается. Следовательно, размер кристаллитов должен зависеть от длины волны света. Если ФЛ происходит по квантово-размерной модели, то должен наблюдаться сдвиг максимумов полосы ФЛ.

На рис.2.14 приведены спектры ФЛ слоев этих образцов ПК, зарегистрированные при комнатной температуре, длина волны возбуждающего излучения $\lambda=350$ нм.

Видно, что при изменении длины волны иницилирующего освещения положение максимума спектра ФЛ практически не изменяется. Однако измерение представленных спектров ФЛ происходило через 1 месяц после изготовления образцов, в течение которого они хранились на воздухе. Хранение образцов ПК привело к изменению их ФЛ: произошло падение интенсивности свечения и, по-видимому, коротковолновый сдвиг максимума спектра ФЛ.

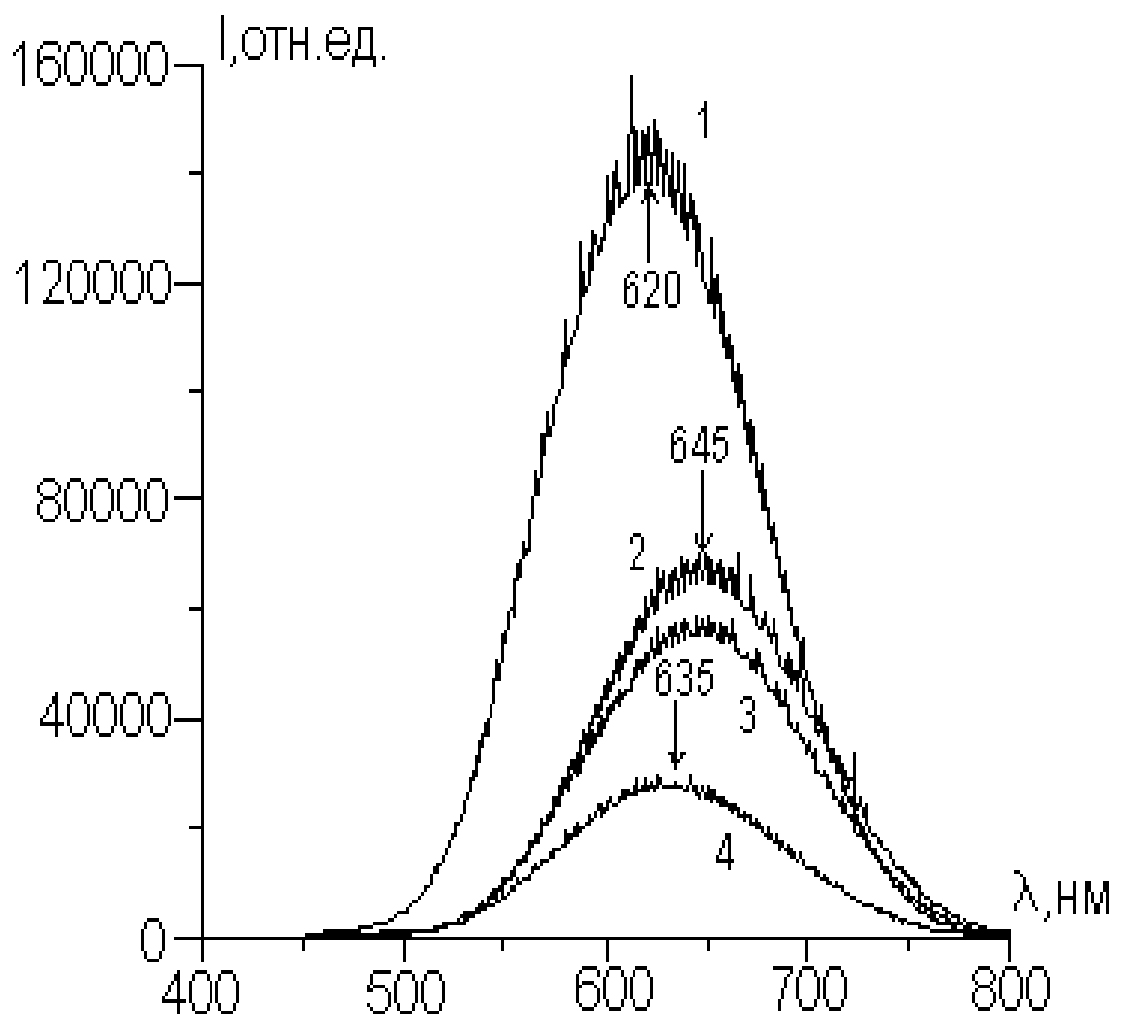


Рис.2.14. Спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного в ходе электрохимического анодирования. Подсветка осуществлялась: 1-без фильтра; 2-с зеленым фильтром; 3-с красным фильтром; 4-с фиолетовым фильтром. Напряжение на кремниевом электроде одинаково для всех четырех образцов.

Наиболее сильное тушение ФЛ по сравнению со свежеприготовленным произошло в образце, полученном при освещении через сине-фиолетовый светофильтр. Хотя свежеприготовленный образец имел наиболее яркое свечение по сравнению с другими образцами. Протравливание этого образца происходило на небольшую глубину, по сколу не наблюдалось образование макроструктур. Это отражено и в зависимости $U(t)$ (кривая 4 на рис. 2.8). Она не имеет колебательного характера, что говорит о преимущественном образовании микроструктуры. В связи с этим и может наблюдаться высокая интенсивность свечения. Сильное влияние окружающей среды на интенсивность и спектральное положение полосы ФЛ обусловлено важной ролью поверхности и приповерхностного слоя кристаллитов в процессах излучательной рекомбинации. Этот фактор, а также слабое изменение положения максимума спектра ФЛ позволяют применить для объяснения полученных результатов модель механизма ФЛ [16,20], согласно которой излучательные переходы осуществляются не в том месте пространства, где происходит генерация неравновесных носителей (объем кристаллитов), а в приповерхностной области кристаллитов или через поверхностные состояния.

Заключение

Целью работы было исследование влияния длины волны инициирующего освещения на морфологию и ФЛ ПК.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1) Проведены электрохимические исследования системы кремний-электролит токовыми методами. Полученные зависимости напряжения и тока от времени анодирования наглядно характеризуют процессы, происходящие в ходе порообразования.

2) Выделено 4 типа морфологии макроструктур ПК, которые образуются при определенных сочетаниях параметров процесса анодирования и длины волны инициирующего освещения. Показана возможность управления структурой ПК с различного типа морфологией. Выявлен механизм порообразования, проявляющийся в кристаллографической анизотропии травления кремния.

3) Измерены спектры ФЛ образцов, полученных при освещении светом с различной длиной волны. Для объяснения полученных результатов предложено использовать модель механизма ФЛ, в которой участвуют поверхностные состояния кристаллитов.

Литература

1. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника.-1978.- Вып.15.- 46с.
2. Николаев К.П., Немировский Л.Н. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике.-М.:ЦНИИ “Электроника”, 1989.-60с.-(Сер.2 Полупроводниковые приборы, вып.9(1506)).
3. Компан М.Е., Шабанов И.Ю. О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом водном травлении // ФТП.-1995.-Т.29.-Вып.10.-С.1859-1869.
4. Балагуров Л.А. Пористый кремний. Получение, свойства, возможные применения. Ч.1. // Материаловедение.-1998.-Вып.1.-С.50-56.
5. Балагуров Л.А. Пористый кремний. Получение, свойства, возможные применения. Ч.2. // Материаловедение.-1998.-Вып.3.-С.23-45.
6. Бучин Э.Ю., Постников А.В., Проказников А.В. и др. Влияние режимов обработки на морфологию и оптические свойства пористого кремния n-типа // Письма в ЖТФ.-1995.-Т.21.-Вып.1.-С.60-65.
7. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения.- М.:Наука, 1991.-С.137-140.
8. Бучин Э.Ю., Проказников А.В. Характер динамики системы электролит - кремний n-типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты // Письма в ЖТФ.-1997.-Т.23.-Вып.5.-С.1-7.
9. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников.-М.:Наука, 1965.-338с.
10. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов.-М.:Металлургия, 1969.-448с.

11. Винке А.Л., Курбатов Д.А., Мокроусов и др. Нестационарные процессы при порообразовании в кремнии n-типа // Электрохимия.-1993.-Т.29.-Вып.8-С.960-963.
12. Гаврилов С.А., Заварицкая Т.Н., Караванский В.А. и др. Изменение механизма формирования слоев пористого кремния при анодной поляризации // Электрохимия.-1997.-Т.35.-Вып.9.-С.1064-1068.
13. Астрова Е.В., Ратников В.В., Витман Р.Ф. и др. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием // ФТП.-1997.-Т.31.-Вып.10. С.1261-1268.
14. Балагуров Л.А., Петрова Е.А., Рябыкина Л.В. Влияние качества подложки на однородность пористого кремния // Кристаллография.-1997.-Т.42.-Вып.6.-С.1139-1140.
15. Бучин Э.Ю., Проказников А.В. Закономерности образования пор различной морфологии в кремнии n-типа // Микроэлектроника.-1998.-Т.27.-Вып.2.-С.107-113.
16. Malone Crona, Jorne Jacob Effect of irradiant wavelength during porous silicon formation // Appl. Phys. Lett.-1997.-70, № 26.-P.3537-3539.
17. Мороз Г.К., Жерздев А.В. К вопросу о механизме формирования пористого кремния // ФТП.-1994.-Т.28.-Вып.6.-С.949-953.
18. Бучин Э.Ю., Проказников А.В., Чурилов А.Б. и др. Особенности формирования пористого кремния при механической деформации // Микроэлектроника.-1996.-Т.25.-Вып.4.-С.303-310.
19. Захарова С.Е., Мороз Г.К., Поляков С.В. и др. Структурные особенности пленок пористого кремния // Вопросы радиоэлектроники. Сер. технол. пр-ва и оборуд.-1979.-Вып.3.-С.82-89.
20. Kanemitsu Y., Uto H., Masumoto Y. et al. // Phys. Rev.-1993.-V.48.-P.2827.
21. Mimura H., Matsumoto T., Kanemitsu Y. // Appl. Surf. Sci.-1996.-V.92.-P.396.

22. Шенгуров В.Г., Перевощиков В.А., Скупов В.Д., Шенгуров Д.В. Изготовление тонкой кремниевой фольги для электронно-микроскопических исследований // Приборы и техника эксперимента.-1997.-Вып.2.-С.146-148.
23. Osaka Tetsuya, Ogasawara Kako, Nakahara Shohei Classification of the pore structure of n-type silicon and its microstructure // J.Electrochem. Soc.-1997.-144, № 9.-P.3226-3237.
24. Багоцкий В.С. Основы электрохимии.-М.:Химия, 1988.-400с.
25. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников.- М.:Наука, 1983.-312с.

Приложение