

06

Особенности окисления пористого кремния при водном дотравливании

© Б.М. Костишко, С.В. Апполонов, С.Я. Саломатин, А.Е. Костишко

Ульяновский государственный университет
E-mail: kost@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 25 августа 2003 г.

Представлены результаты исследований окисления поверхности пористого кремния в процессе водного дотравливания (ВД). С этой целью использованы данные электронной Оже-спектроскопии об изменении формы обращенной самосвертки $L_{23}VV$ Оже-пика кремния. Установлено, что формирование SiO_x на поверхности протекает в несколько этапов. Первоначально на поверхности квантовых нитей образуются субокислы, состоящие из тетраэдров SiO_nSi_{4-n} , $n = 1-3$, а устойчивая к внешним воздействиям SiO_2 фаза начинает фиксироваться только после 20 часов ВД и полностью формируется после 7 суток водного дотравливания.

Начиная с 1956 г. [1] окислению пористого кремния (por-Si) было посвящено довольно много научных публикаций. Первоначально этот процесс исследовался из-за того, что por-Si использовался в качестве высокоомного изолятора при формировании активных элементов интегральных схем. После того как Кэнхем в 1990 г. обнаружил видимую фотолюминесценцию por-Si [2], окисление поверхности квантовых нитей стало использоваться для создания излучательных центров и для стабилизации его светоизлучающих свойств [3]. При этом основным экспериментальным методом, который применялся ранее и применяется в настоящее время для анализа кинетики окисления por-Si, является ИК-спектроскопия. Существенный недостаток данного метода — то,

что он может применяться только для определения интегральной концентрации кислорода во всем объеме пористого слоя, осуществляемого, как правило, по линиям Si—O—Si (1100 cm^{-1}) и SiO_x (453 и 800 cm^{-1}) [4]. Однако в ряде случаев, таких как, например, быстрое высокотемпературное окисление [5], окисление в обычной и тяжелой воде [6] или хлорсодержащем электролите [7], более важно располагать информацией не только об изменении количества кислородных связей, но и о стехиометрии образующегося окисла кремния.

Водное дотравливание (ВД) por-Si, как это было показано в работах [8,9], сопровождается электрохимической реакцией растворения кремния на остриях пор, т.е. в области, являющейся граничной между порами и монокристаллическим кремнием. Несмотря на то что толщина и стехиометрия пленки SiO_x, образующейся в процессе водного дотравливания, играют существенную роль в оптических и светоизлучающих свойствах por-Si, в литературе отсутствуют данные о кинетике и особенностях протекания этого процесса.

В связи с этим данная работа посвящена изучению при помощи электронной оже-спектроскопии (ЭОС) изменения электронной структуры приповерхностного слоя por-Si в процессе водного дотравливания и определению на основе этой информации особенностей роста SiO_x на поверхности квантовых нитей кремния.

Используемые в экспериментах образцы пористого кремния формировались из пластин монокристаллического кремния, легированных фосфором, с удельным сопротивлением $32\ \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией (111). Пористый кремний формировался по стандартной технологии 30-минутным электрохимическим травлением в электролите, содержащем HF и C₂H₅OH в объемном соотношении 1 : 1 при плотности тока 20 mA/cm^2 и подсветке галогенной лампой. Измеренная на сколе толщина пористого слоя составила $20\ \mu\text{m}$. Водное дотравливание осуществлялось в широком временном интервале — от 10 min до 168 h. При этом толщина пористого слоя увеличивалась до 180–200 μm . Непосредственно после водного дотравливания образцы por-Si помещали в аналитическую камеру Оже-спектрометра 09ИОС10–005, где производился анализ состава поверхности образца. В процессе проведения ЭОС выполнялись следующие условия: остаточное давление в исследовательской камере $p = 10^{-7}\text{ Pa}$, напряжение модуляции $U_m = 2\text{ V}$, $v \cdot \tau = 0.6$.

Необходимо заметить, что суммарное время нахождения образцов por-Si на воздухе при проведении исследований не превышало 10 min.

Такое ограничение возникло из-за быстрого, с характерными временами порядка 30 min, стока положительного заряда, локализованного вблизи острий пор после электрохимического травления и, как следствие, прекращения реакции ВД. Кроме этого, в экспериментах было обнаружено, что после ВД на воздухе происходит достаточно быстрое и эффективное доокисление поверхности квантовых нитей кремния — за трое суток величина стехиометрического индекса SiO_x могла изменяться от 0.7 до 2.

Анализ изменения величины стехиометрии SiO_x в пористом слое в процессе водного дотравливания производился с применением банка спектров обращенной самосвертки $L_{23}VV$ Оже-пика кремния, полученного по методике, подробно описанной в работах [10,11]. Данная методика за счет использования информации об электронной структуре образца, т.е. положении потолка и плотности электронных состояний валентной зоны, позволяет исключить влияние адсорбированных кислородсодержащих молекул и определить стехиометрический индекс SiO_x с погрешностью до ± 0.05 .

На рис. 1 приведены Оже-спектры пористого кремния, подвергнутого водному дотравливанию в течение различного времени. Анализ изменения состава поверхности por-Si и формы обращенной самосвертки плотности состояний (рис. 2) позволяет сделать следующие выводы. На малых временах ВД (10–15 min) происходит увеличение интенсивности Оже-линии кислорода. При этом окисленный кремний в Оже-спектре не фиксируется (линии 1 и 2 рис. 1, а) и, следовательно, количество атомов кислорода возрастает за счет адсорбции и за счет роста субокислов (ненасыщенных окислов), состоящих из тетраэдров $\text{SiO}_n\text{Si}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$. При этом пики плотности состояний от SiOSi_3 , SiO_2Si_2 и SiO_3Si практически не дают вклад в $\text{Si } L_{23}VV$ -спектры [12]. Отмечается сдвиг линии элементного кремния в область более высоких энергий на 3 eV и увеличение ширины спектра $\rho(E)$ (линия 2 рис. 2). Такая модификация формы $\rho(E)$ может быть объяснена тем, что на поверхности исследуемого образца скапливается отрицательный, неоднородно распределенный электрический заряд [13]. После 30 min ВД зарядка поверхности становится очевидной (линии 3 и 4 рис. 1, а), так как форма $L_{23}VV$ линии кремния приобретает вид, аналогичный тому, что мы наблюдали при Оже-анализе поверхности por-Si после термовакuumного отжига [14]. Сдвиг Оже-линии кремния в низкоэнергетическую область позволяет сделать вывод о том, что после 30–60 min водного дотравливания поверхность por-Si под действием

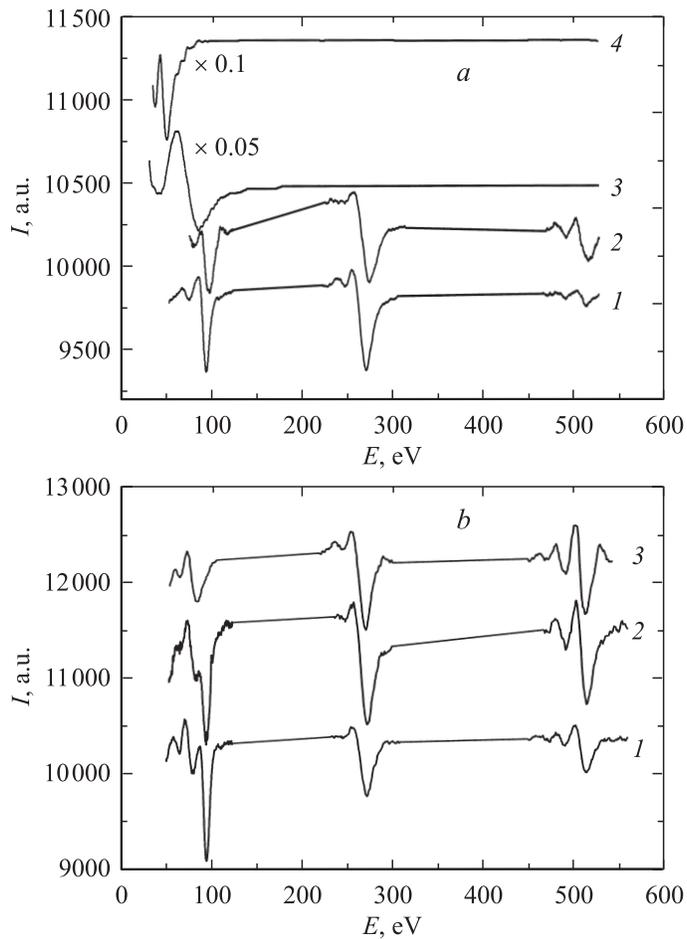


Рис. 1. Оже-спектры поверхности p-Si после водного дотравливания в течение: *a* — линия 1 — 10 min; линия 2 — 15 min; линия 3 — 30 min; линия 4 — 60 min. *b* — линия 1 — 24 h; линия 2 — 72 h; линия 3 — 168 h.

электронного облучения заряжается положительно. Как правило, такое происходит из-за отсутствия каналов переноса заряда и невозможности скомпенсировать генерируемые в результате Оже-процесса дважды положительно заряженные атомы поверхности.

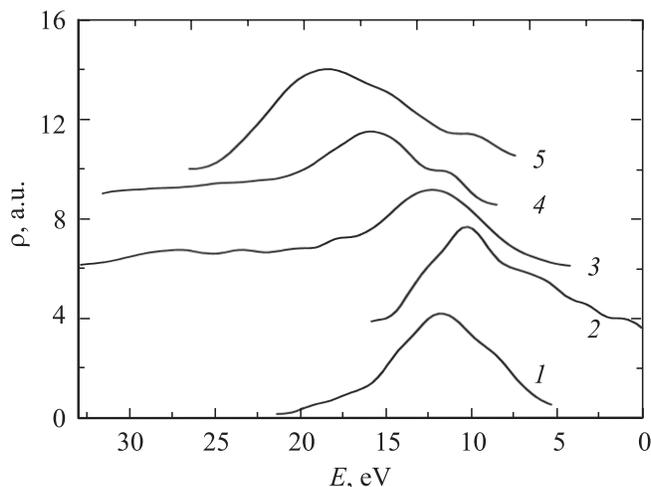


Рис. 2. Спектры обращенной самосвертки плотности состояний $L_{23}VV$ Оже-пика кремния в *por-Si* после водного дотравливания в течение: линия 1 — 10 min; линия 2 — 15 min; линия 3 — 24 h; линия 4 — 72 h; линия 5 — 168 h.

Оже-линия окисленного кремния начинает появляться только после достаточно длительного водного дотравливания. Так, после 24 h ВД стехиометрический индекс образовавшегося оксида кремния — $x = 0.7 \pm 0.1$ (линия 1 рис. 1, *b* и линия 3 рис. 2), а после 72 h — $x = 1.3 \pm 0.1$ (линия 2 рис. 1, *b* и линия 4 рис. 2). Близкий к стехиометрическому оксид кремния на поверхности квантовых нитей *por-Si* формируется только после 7 суток водного дотравливания (линия 3 рис. 1, *b* и линия 5 рис. 2).

Таким образом, в работе обнаружено, что водное дотравливание пористого кремния протекает через адсорбцию атомов кислорода и образование субоксидов, что на временах до 20 h приводит к образованию в приповерхностном слое образца высокоомного слоя, который эффективно заряжается при электронном облучении. При увеличении времени водного дотравливания начинает образовываться SiO_2 фаза, а близкий к стехиометрическому диоксид кремния полностью формируется на поверхности квантовых нитей кремния через достаточно продолжительное время — только после 7 суток.

Список литературы

- [1] *Uhlir A.* // Bell Syst. Tech. J. 1956. V. 35. P. 333–338.
- [2] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1047–1048.
- [3] *Xiao Y., Heben M.J., Mc Cullough J.M.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 1152–1154.
- [4] *Petrova E.A., Bogoslovskaya K.N., Balagurov L.A.* et al. // Material Science & Engineering B. 2000. V. 69–70. P. 152–155.
- [5] *Mimura H., Futagi T., Matsumoto T.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 586–589.
- [6] *Горячев Д.Н., Полицкий Г., Сресели О.М.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 8. С. 1016–1018.
- [7] *Гаврилов С.А., Белогорохов А.И., Белогорохова Л.И.* // ФТП. 2002. Т. 36. № 1. С. 104–108.
- [8] *Компан М.Е., Шабанов И.Ю.* // ФТП. 1995. Т. 29. № 6. С. 1250–1256.
- [9] *Костишко Б.М., Нагорнов Ю.С.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. С. 60–66.
- [10] *Костишко Б.М., Апполонов С.В., Костишко А.Е.* и др. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2001. № 1. С. 38–43.
- [11] *Костишко Б.М., Апполонов С.В.* // Тез. докл. II Всерос. науч.-техн. конференции (Computer-Based conference) „Методы и средства измерений“. Нижний Новгород, 2000. Ч. 1. С. 36.
- [12] *Chao S.S., Tyler J.E., Takaji V.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1984. V. 42. N 3. P. 1574–1579.
- [13] *Фирменс Л., Вэнник Дж., Декейсер В.* Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М.: Мир, 1981. С. 256–257.
- [14] *Костишко Б.М., Нагорнов Ю.С., Апполонов С.В.* // Изв. вузов. Электроника. 2001. № 4. С. 12–18.