

Влияние приповерхностного слоя на электрохимическое осаждение металлов и полупроводников в мезопористый кремний

© Е.Б. Чубенко, С.В. Редько, А.И. Шерстнев, В.А. Петрович, Д.А. Котов, В.П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

E-mail: eugene.chubenko@gmail.com

(Получена 28 мая 2015 г. Принята к печати 14 июля 2015 г.)

Проведены исследования влияния приповерхностного слоя на процесс электрохимического осаждения металлов и полупроводников в пористый кремний. Показано, что данный слой имеет отличные от основного объема пористого кремния структуру и электрофизические характеристики. Установлено, что уменьшение электропроводности кремниевых кристаллитов, образующих приповерхностный слой пористого кремния, оказывает положительное влияние на процесс заполнения пористого кремния металлами и полупроводниками, что продемонстрировано на примере никеля и оксида цинка. Это может быть использовано для создания нанокомпозитных материалов на основе пористого кремния и наноструктур с высоким аспектным соотношением.

1. Введение

Пористый кремний (ПК) представляет собой систему пор, сформированных в объеме монокристаллического кремния. Поры в ПК отделены друг от друга кремниевыми кристаллитами, толщина которых может составлять от единиц до десятков нанометров [1]. Кремний, находящийся в таком состоянии, может проявлять свойства, отличные от объемного кремния [2]. Поэтому он часто рассматривается как материал для изготовления перспективных устройств оптоэлектроники, функциональной электроники и датчиков [3]. Кроме того, регулярная структура ПК позволяет использовать его в качестве матрицы для формирования низкоразмерных структур из других материалов или получения нанокомпозитов с новыми свойствами [4,5]. В зависимости от диаметра пор выделяют макро-, мезо- и микро-ПК [3]. Для получения низкоразмерных структур и нанокомпозитных материалов по своим структурным параметрам в большей степени подходит мезо-ПК, имеющий диаметр пор 2–50 нм [3–5].

Для получения нанокомпозитов необходимо осуществить также контролируемое заполнение пор ПК осаждаемым материалом. При небольших толщинах ПК (до 1–2 мкм) это может быть достигнуто различными способами, включающими вакуумные методы осаждения, такие как, например, молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы, послойное атомное осаждение, и методы осаждения из жидкой фазы: химическое и электрохимическое осаждение, золь-гель метод [5]. Однако если существует необходимость в формировании низкоразмерных структур с высоким аспектным соотношением или толстых (больше 2 мкм) слоев нанокомпозитных материалов, то возникают определенные трудности, связанные с эффективностью введения осаждаемого материала в поры [5]. В этом случае наилучших результатов можно достичь при использовании методов электрохимического осаждения, в которых

среда, из которой происходит осаждение материалов, — электролит — способна проникать непосредственно в глубину пор, непрерывно поставляя реагенты в область протекания реакций в процессе осаждения [4,5]. Тем не менее процессы электрохимического осаждения различных материалов в ПК изучены недостаточно подробно. Известно, что успешное заполнение пор ПК осаждаемым материалом в большой степени зависит от структурных и электрофизических свойств, которые могут существенно различаться для различных типов ПК.

Данная работа посвящена исследованию влияния поверхностных слоев мезо-ПК, морфология которых отлична от структуры основного объема ПК [1,6], на процесс электрохимического осаждения металлов и полупроводников в мезо-ПК.

2. Методика экспериментов

Исследования проводились на слоях ПК, сформированного на пластинах монокристаллического кремния марки КЭС-0.01 электронного типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Слои ПК формировались методом электрохимического анодирования в водных и водно-спиртовых растворах с 9% содержанием фтористо-водородной кислоты в гальваностатическом и импульсном гальванодинамическом режимах без освещения поверхности подложки. Удаление приповерхностного слоя ПК осуществлялось методом ионно-лучевого травления в аргоновой плазме в вакуумной установке ОРТУС-БГУИР (напряжение 2.5 кВ, ток разряда 60 мА). Также использовался метод химического замещения атомов кремния медью на поверхности пористого слоя в соответствии с методикой, изложенной в [7], с последующим удалением меди в разбавленной азотной кислоте (20 об%).

Для исследования процессов электрохимического осаждения различных материалов в ПК были использованы никель и оксид цинка. Никель — это ферромагнитный

химически стойкий металл, хорошо подходящий для создания магнитных наноструктур [4]. Оксид цинка — полупроводник с большой шириной запрещенной зоны и высокой температурной стойкостью, обладающий большим потенциалом для создания оптоэлектронных приборов синего и ультрафиолетового диапазонов и автоэмиссионных катодов [8].

Для электрохимического осаждения никеля использовался водный раствор на основе сульфата никеля, включающий 213 г/л NiSO_4 , 5 г/л NiCl_2 , 35 г/л H_3BO_4 , а также 3 г/л сахарина и 0.05 г/л полиоксиэтилена. Осаждение проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 3.5 mA/cm^2 в течение 30 мин. Формирование оксида цинка осуществлялось из безводного раствора на основе диметилсульфоксида, содержащего 4 г/л ZnCl_2 , 7.5 г/л KCl в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.5 mA/cm^2 в течение 60 мин. Все электрохимические процессы выполнялись при помощи потенциогальваностата Metrohm AUTOLAB PGSTAT 302N.

Исследование структурных характеристик образцов проводилось методом электронной микроскопии на растворов сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4800. Измерение усредненной пористости слоев ПК осуществлялось гравиметрическим методом.

3. Результаты экспериментов

Морфология ПК задается в процессе его формирования, но не является однородной по глубине пористого слоя. В работах по исследованию механизмов формирования ПК отмечается наличие нескольких слоев с различной морфологией, в том числе в ПК, полученном в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока [1,9,10]. Это явление наблюдается на подложках и электронного, и дырочного типа проводимости. Обычно выделяют не менее двух отличающихся друг от друга слоев [9]: микро-ПК в приповерхностной области (рис. 1, *a*) с относительно тонкими стенками пор и основной нижележащий мезо-ПК (рис. 1, *c*). Тонкая приповерхностная область, толщина которой оценивается в 100–200 нм, обычно характеризуется меньшим размером пор и меньшей пористостью [1,11,12]. Наличие данного слоя связывается с начальными этапами формирования ПК и переходными процессами, протекающими при зарождении пор [10,13]. Лежащий ниже основной слой ПК формируется в режиме стационарного роста.

Так как рост ПК происходит в глубину подложки (электрохимические реакции интенсивно протекают у дна пор), то сформированный в начале процесса поверхностный слой ПК в ходе дальнейшего анодирования обычно не видоизменяется. Последнее предположение справедливо до тех пор, пока толщина остова ПК позволяет пренебрегать химическим растворением кремния в электролите в процессе анодирования, скорость которого весьма мала ($\sim 10^{-4} \text{ \AA/s}$) [1]. Таким образом, при последующих операциях осаждения различных материалов

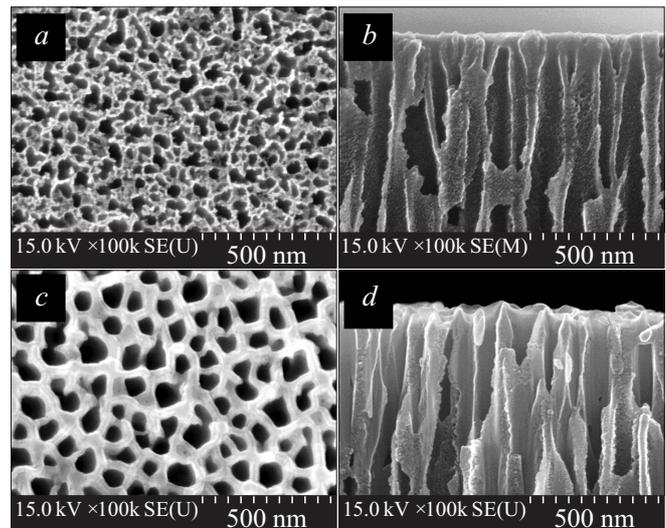


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности и приповерхностной области на поперечном срезе ПК после получения (*a, b*) и после удаления приповерхностного слоя методом ионно-лучевого травления (*c, d*). Все фотографии выполнены с одинаковым увеличением.

в ПК ионы осаждаемых материалов должны проходить через этот поверхностный слой.

На рис. 1, *a, b* представлены электронные микрофотографии поверхности и приповерхностной области на поперечном срезе образца ПК, сформированного в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 mA/cm^2 в растворе с объемным соотношением компонентов $\text{HF}(45\%):\text{H}_2\text{O}:(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} = 1:3:1$.

Диаметр пор, видимых на поверхности пористого слоя, составляет величину 20–50 нм. Поры на поверхности неправильной формы, с неровными стенками и нерегулярным расположением. Можно отметить большое количество мелких „слепых“ пор диаметром менее 10 нм, находящихся в промежутках между более крупными порами. Диаметр пор на поперечном срезе на расстоянии более 200 нм от поверхности составляет величину порядка 100 нм, что существенно больше, чем диаметр пор, видимых на поверхности слоя ПК. При этом на поперечном срезе ПК виден приповерхностный слой, в котором каналы пор сужаются к поверхности, а также присутствуют промежуточные поры меньшего диаметра. Граница перехода от верхнего приповерхностного слоя к основному слою ПК плавная, однако хорошо различима.

Наши эксперименты показали, что отличающийся морфологией приповерхностный слой ПК формируется во всем исследованном диапазоне плотностей токов от 5 до 140 mA/cm^2 , а также в импульсном режиме.

После ионно-лучевого травления поверхности ПК в аргоновой плазме наблюдаемая структура ПК существенно меняется (рис. 1, *c, d*). На поверхности видны входные отверстия пор диаметром 75–100 нм, что соот-

ветствует диаметру пор на поперечном срезе ПК. Входные отверстия каналов пор имеют форму многогранников со скругленными углами, и при этом наблюдается практически полное отсутствие мелких промежуточных пор. Толщина кремниевых кристаллитов, разделяющих отдельные поры, составляет около 30 нм. Эта величина, по всей видимости, задается шириной области пространственного заряда (ОПЗ) в ПК в процессе анодирования.

Стоит отметить, что структура пор основного слоя ПК после обработки ионным травлением в целом осталась неизменной. Однако верхние части кремниевых кристаллитов приобрели заостренную форму (рис. 1, *d*). Приповерхностный слой ПК был полностью удален.

Метод химического замещения атомов кремния медью с последующим ее удалением также позволяет удалить приповерхностный ПК. Внешний вид поверхности ПК после удаления меди в целом идентичен таковому после травления ионным пучком. Имеется лишь незначительное увеличение шероховатости остова ПК. Однако медь трудно полностью удалить из ПК. Так, например, после 10 мин выдержки в 20 об% азотной кислоте, в соответствии с данными EDS-анализа, полученными при ускоряющем напряжении 5 кВ, содержание меди в ПК составляет 0.6 ат%. Поэтому более предпочтительным является использование ионно-лучевого травления для удаления приповерхностного слоя ПК.

При электрохимическом осаждении никеля в ПК с необработанной поверхностью происходит формирование кластеров металла практически по всей глубине пористого слоя (рис. 2, *a*). В данном случае для осаждения никеля использовался ПК толщиной около 10 мкм, сформированный в гальваностатическом режиме при плотности тока 80 мА/см² в растворе с объемным соотношением компонентов HF(45%):H₂O:(CH₃)₂СНОН = 1:3:1. При осаждении никеля электрохимическим методом в тех же условиях в слой ПК с такими же параметрами, но с удаленным приповерхностным слоем, осаждение металла происходило на глубине не более 2 мкм (рис. 2, *b*). При увеличении времени осаждения наблюдался рост пленки металла на поверхности ПК.

При осаждении оксида цинка в необработанный слой ПК толщиной около 9 мкм, полученный в импульсном гальванодинимическом режиме в растворе HF(45%):H₂O = 1:4 при плотности тока импульсов с анодной полярностью 120 мА/см², формирование кластеров оксида цинка, так же как и в случае осаждения металлов, происходило по всей глубине пористого слоя (рис. 3, *a*). После удаления поверхностного слоя химическим замещением медью кремния с последующим ее травлением, при электрохимическом осаждении оксида цинка в тех же условиях формирование полупроводника происходило преимущественно на поверхности слоя ПК (рис. 3, *b*).

Таким образом, проведенные исследования образцов показывают, что наличие приповерхностного слоя не только не препятствует электрохимическому осаждению

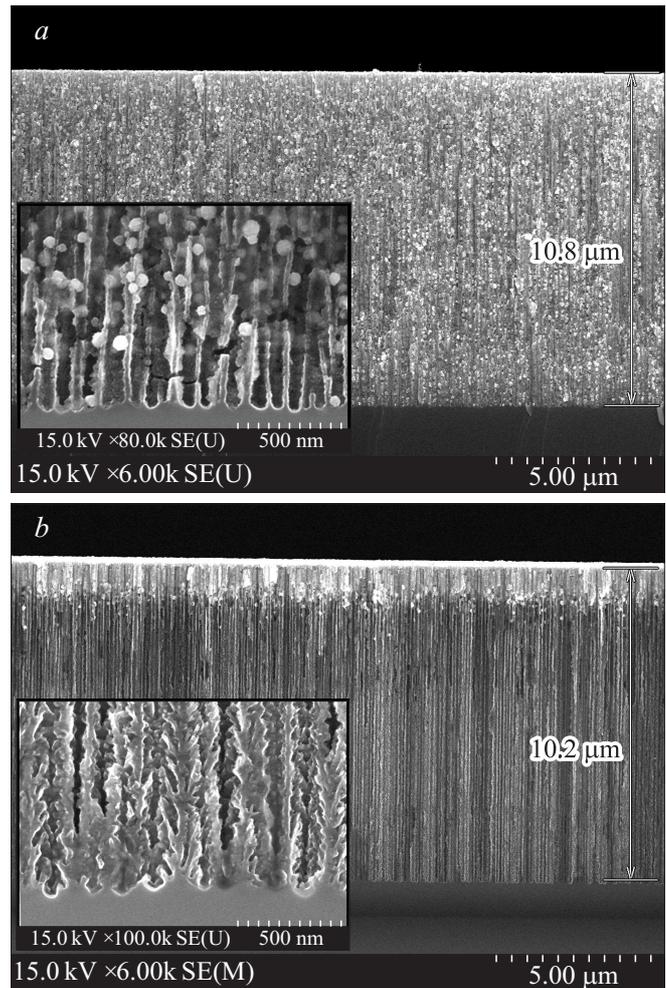


Рис. 2. Электронные микрофотографии слоя ПК с необработанной поверхностью (*a*) и после ионно-лучевого травления (*b*), заполненного никелем, осажденным электрохимическим методом. На вставках показаны увеличенные в 10 раз донные участки пор.

веществ в поры, а, наоборот, способствует этому процессу. В общем случае это является следствием изменения условий транспорта носителей заряда в кремниевых кристаллитах, составляющих остов ПК, в зависимости от состояния приповерхностного слоя. Для лучшего понимания процессов, происходящих при прохождении электрического тока через ПК, обратимся к следующим рассуждениям.

Оценим эффективную ширину ОПЗ в ПК. Для этого примем следующие допущения:

- 1) полупроводник невырожденный (энергия уровня Ферми не менее, чем на $3kT$ меньше энергии донорных уровней) [14];
- 2) все примеси полностью ионизованы (полупроводник находится при нормальных условиях $T \approx 300$ К) [14];
- 3) величина поверхностного потенциала $\phi_s = 0.37$ В [15];

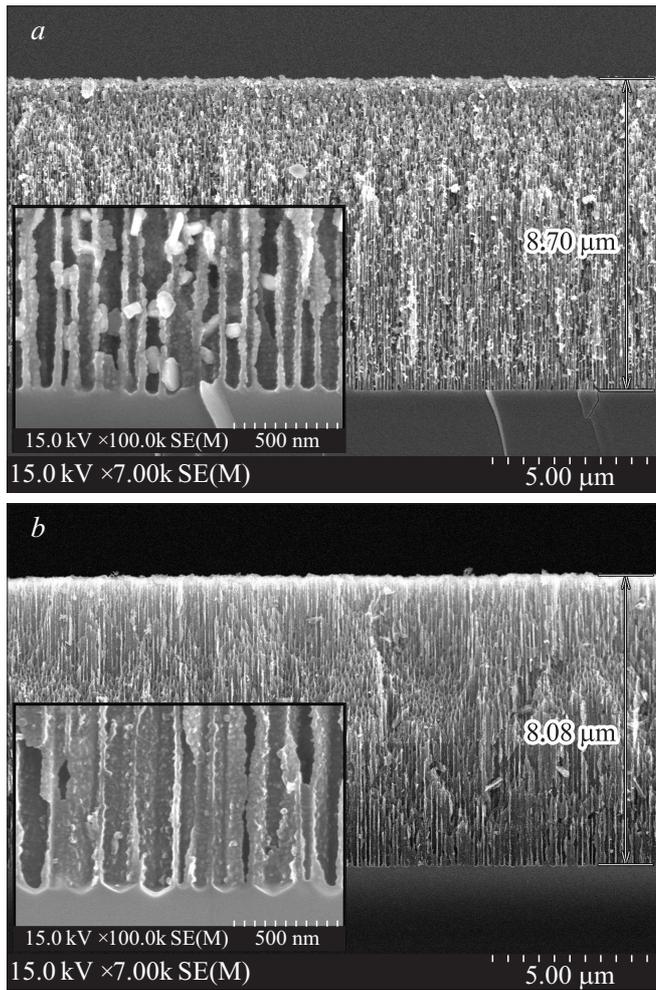


Рис. 3. Электронные микрофотографии слоя ПК с необработанной поверхностью (a) и после химического травления поверхности (b), с осажденным электрохимическим методом оксидом цинка. На вставках показаны увеличенные в 10 раз донные участки пор.

4) плотность расположенных вблизи уровня Ферми энергетических уровней, связанных с дефектами, $N_t = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ [16,17];

5) дефекты расположены не только на поверхности, но и в пределах ОПЗ.

Тогда эффективную ширину ОПЗ можно оценить по следующей формуле [18]:

$$W_{ef} = L_D \sqrt{2\phi_S q / kT}, \quad (1)$$

где L_D — дебаевская длина экранирования, которая в данном случае может быть определена как

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2(n_0 + p_0 + N_t)}}. \quad (2)$$

Здесь q — элементарный электрический заряд, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость кремния, k — постоянная

Больцмана, T — температура, $n_0(p_0)$ — равновесная концентрация электронов (дырок) в полупроводнике.

Подставив соответствующие значения в формулы, получим, что эффективная ширина ОПЗ $W_{ef} = 6.3 \text{ нм}$. Данная оценка ширины ОПЗ справедлива для состояния термодинамического равновесия. На основании электронных микрофотографий образцов ПК, с учетом данного значения величины ширины ОПЗ, схематически структура слоя ПК может быть представлена как показано на рис. 4.

Приповерхностный слой, в котором толщина кремниевых кристаллитов мала ($\ll 2W_{ef}$), будет обладать меньшей электропроводностью по сравнению с нижележащим слоем мезо-ПК с большей шириной кристаллитов ($> 2W_{ef}$). Поэтому электрический ток в процессе электрохимического осаждения металлов и полупроводников при наличии приповерхностного слоя будет преимущественно протекать через боковые поверхности кремниевых кристаллитов, но не через обедненные носителями зарядов приповерхностные области ПК. Это приводит к наблюдаемому на электронных микрофотографиях более полному заполнению пор ПК осаждаемым материалом. Следует отметить, что так как возле самого дна пор вследствие большей напряженности электрического поля ширина ОПЗ будет несколько больше, чем в кремниевых кристаллитах, то осаждение металлов и полупроводников на дне пор происходить не будет, что также подтверждается результатами исследования образцов ПК методом электронной микроскопии (см. вставки на рис. 2 и 3). При отсутствии приповерхностного слоя пути протекания электрического тока могут проходить вдоль кремниевых кристаллитов до поверхности слоя ПК, поэтому осаждение материалов в ПК с удаленным приповерхностным слоем будет происходить преимущественно на поверхности. Струк-

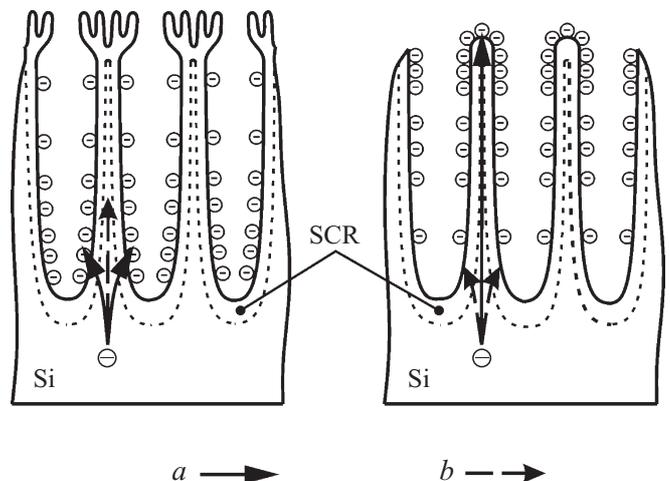


Рис. 4. Схематическое изображение конфигурации ОПЗ (SCR) и путей протекания электрического тока — основной (a) и побочный (b) — в мезо-ПК при наличии (слева) и отсутствии (справа) приповерхностного слоя.

тура ПК с удаленным верхним слоем стимулирует полевою эмиссию электронов из ПК [19], что может дополнительно способствовать осаждению материалов на поверхности ПК.

Предложенная модель позволяет объяснить, как влияет приповерхностный слой в ПК на процессы электрохимического осаждения металлов и полупроводников, на примере никеля и оксида цинка в мезо-ПК, сформированный в монокристаллическом кремнии электронного типа проводимости.

4. Заключение

В данной работе показано, что в случае электрохимического осаждения никеля или оксида цинка в мезо-ПК приповерхностный слой за счет относительно высокого удельного сопротивления препятствует осаждению материала на поверхности образца и в то же время не создает больших препятствий движению раствора в глубину пор, что приводит к более равномерному заполнению пор. С другой стороны, электрохимическое осаждение в образце с предварительно убранном приповерхностным слоем (методом химического или ионно-лучевого травления) приводит к раннему закупориванию пор беспрепятственно осаждаемым на поверхности мезо-ПК материалом, а более глубокие слои остаются незаполненными. Важно отметить, что выявленная в данной работе положительная роль приповерхностного слоя ПК является следствием сочетания многих факторов: электрофизических свойств и геометрии слоев ПК, режима осаждения материала и состава электролита. Влияние приповерхностного слоя на процесс электрохимического осаждения в ПК, полученный в других условиях (состав электролита, тип подложки, режим анодирования), может быть иным, и изучение данного вопроса требует дополнительных исследований.

Данная работа выполнялась в рамках задания 2.4.16 ГПНИ Республики Беларусь „Функциональные и композитные материалы, наноматериалы“ и задания 1.1.14 ГПНИ Республики Беларусь „Электроника и фотоника“.

Список литературы

- [1] G.X. Zhang. In: *Modern Aspects of Electrochemistry* № 39, ed. by C.G. Vayenas, R.E. White (N. Y., Springer, 2005) p. 65.
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [3] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng. R*, **39**, 93 (2002).
- [4] P. Granitzer, K. Rumpf. *Materials*, **3**, 943 (2010).
- [5] R. Hérino. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 70 (2000).
- [6] N. Errien, L. Vellutini, G. Louarn, G. Froyer. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7265 (2007).
- [7] H. Bandarenka, V. Tsubulskii, M. Balucani, V.P. Bondarenko. *Ext. Abstracts 9th Int. Conf. Porous Semiconductors — Science and Technology* (Alicante—Benidorm, Spain, 2014) p. 410.
- [8] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [9] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1351 (1975).
- [10] X.G. Zhang. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3750 (1991).
- [11] T. Unagami. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 476 (1980).
- [12] V. Chamard, G. Dolino, F. Muller. *J. Appl. Phys.*, **84**, 6659 (1998).
- [13] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 11 (2000).
- [14] С.М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) ч. 1.
- [15] A.J. Simons, T.I. Cox, M.J. Uren, P.D.J. Calcott. *Thin Sol. Films*, **255**, 12 (1995).
- [16] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch. *J. Appl. Phys.*, **77**, 4482 (1995).
- [17] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **64**, 085 314 (2001).
- [18] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. *Основы физики поверхности твердого тела* (М., Изд-во МГУ, 1999).
- [19] E. Boswell, T.Y. Seong, P.R. Wilshaw. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 437 (1995).

Редактор А.Н. Смирнов

The influence of surface layer on the electrochemical deposition of metals and semiconductors into porous silicon

E.B. Chubenko, S.V. Redko, A.I. Sherstnyov, V.A. Petrovich, D.A. Kotov, V.P. Bondarenko

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract In this paper we investigated the effect of the surface layer on the electrochemical deposition of metals and semiconductors into the porous silicon. It is shown that structure and electrical characteristics of the surface layer and the bulk of the porous silicon are different. It is found that reduced conductivity of silicon crystallites forming the surface layer of porous silicon has a positive influence on the deposition process of metals and semiconductors into porous silicon that demonstrated for nickel and zinc oxide. This phenomenon can be used to fabricate porous silicon based nanocomposite materials and nanostructures with high aspect ratio.