

# Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления

© Д.Ф. Тимохов<sup>†</sup>, Ф.П. Тимохов\*

Одесский национальный политехнический университет,  
UA-65000 Одесса, Украина

\* Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
UA-65026 Одесса, Украина

(Получена 19 ноября 2007 г. Принята к печати 16 января 2008 г.)

Исследованы возможные пути повышения квантового выхода фотолюминесценции слоев пористого кремния. Изучено влияние параметров анодного электрохимического травления на фотолюминесцентные свойства слоев пористого кремния, полученных на подложках кремния с различной кристаллографической ориентацией. По спектрам фотолюминесценции пористого кремния рассчитаны средние диаметры нанокластеров кремния. Обнаружен эффект влияния кристаллографической ориентации исходной кремниевой подложки на квантовый выход фотолюминесценции пористого кремния. Предложен механизм влияния кристаллографической ориентации подложки на фотолюминесцентные свойства слоев пористого кремния, образующегося в процессе анодного электрохимического травления.

PACS: 78.55.Mb, 61.46.Nk, 82.33.Ln

## 1. Введение

Создание высокоэффективных светоизлучающих приборов является важной задачей на пути расширения возможностей современной кремниевой технологии. Решение этой задачи, по всей вероятности, будет найдено в использовании пористого кремния (ПК) — перспективного материала, проявляющего эффективную электро- и фотолюминесценцию (ФЛ) в видимой области оптического спектра при комнатной температуре [1–6]. Высокий квантовый выход ФЛ (1–3%) дает надежду на создание малогабаритных высокоэффективных люминесцентных приборов. В связи с этим большое количество научных работ направлено на исследование физико-химических свойств этого материала, а также на развитие технологий его получения.

В данной работе исследовалось влияние параметров анодного химического травления на фотолюминесцентные свойства слоев ПК, полученных на подложках кристаллического кремния с различной кристаллографической ориентацией.

## 2. Методика эксперимента

Исходным материалом для получения слоев ПК служили кремниевые пластины марки 100-2ВК ЭКДБ (111) и 100-2ВК ЭКДБ (100) толщиной 450 мкм, с удельным сопротивлением 10 Ом · см. Образцы ПК изготавливались методом анодного электрохимического травления. Травление проводилось при комнатной температуре без подсветки в двухкамерной ячейке с платиновым электродом и площадью рабочей области 0.6 см<sup>2</sup>. Плотность

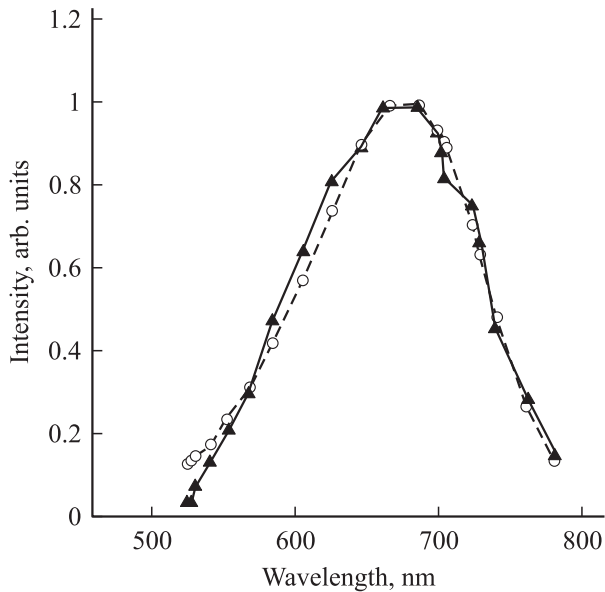
анодного тока изменялась от 5 до 40 мА/см<sup>2</sup>, время травления изменялось от нескольких минут до одного часа. Использовался раствор 1:1 HF(49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН. Полученные образцы выдерживались на открытом воздухе около одной недели для стабилизации образовавшихся пористых слоев. Спектральные зависимости ФЛ образцов ПК были получены с помощью кварцевого монохроматора СФ-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, селективного усилителя У2-8 и самописца Н-307 при возбуждении азотным лазером ИЛГИ-501 (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 50 Гц, средняя мощность 3 мВт).

При помощи программы, составленной на основе результатов работы [7], полученные спектры аппроксимировались гауссианом для вычисления средних размеров наноразмерных кластеров кремния. Эта программа позволяет подобрать оптимальные параметры (диаметр кластеров и дисперсию) по теоретической кривой. Подбор производился для всей кривой. Программа дает хороший результат, если экспериментальная кривая симметрична относительно максимума интенсивности. Пример графика, выводимого на экран компьютера, представлен на рис. 1.

## 3. Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ для всех образцов имели характерную гауссоподобную форму с одним максимумом. Пористый кремний представляет собой массив наноструктур в виде кремниевых нитей или кластеров, с размерами, достаточными для реализации заметного эффекта квантовых ограничений [8]. Указанные нанокластеры кремния образуются в процессе создания пористого слоя и ответственны за фотолюминесцентные свойства.

<sup>†</sup> E-mail: Timokhov\_D\_F\_UA@rambler.ru



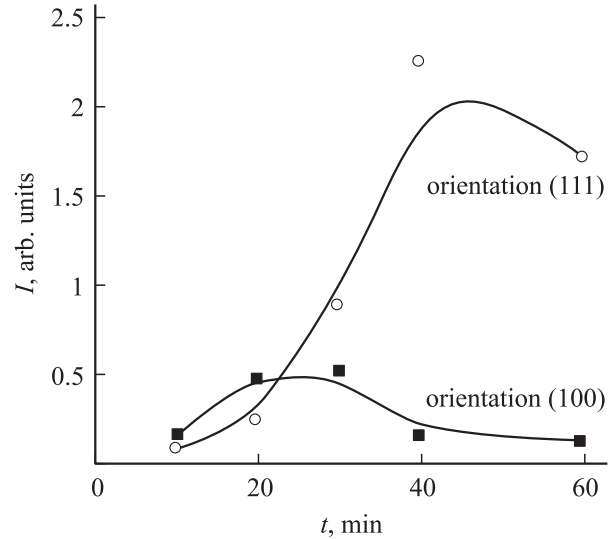
**Рис. 1.** Спектр ФЛ пористого кремния (сплошная линия), полученного на подложке *p*-типа с кристаллической ориентацией (111), аппроксимированной гауссианом (штриховая линия).

Для определения влияния изменения параметров травления на квантовый выход ФЛ образцов ПК с разной кристаллографической ориентацией подложки были исследованы зависимости интенсивностей ФЛ образцов ПК от времени травления и плотности тока. Было выяснено, что при ориентации подложки (111) интенсивность ФЛ возрастает при увеличении времени травления до 40 мин (рис. 2). Дальнейшее увеличение времени травления приводит к уменьшению интенсивности, вызванному разрушением поверхности пористого слоя и уменьшением удельного количества люминесцирующих кластеров, хотя их средние размеры могут уменьшаться. При ориентации подложки (100) ФЛ достигает максимальной интенсивности раньше, а затем резко убывает (рис. 2). Похожий эффект наблюдается и при изменении плотности тока (рис. 3).

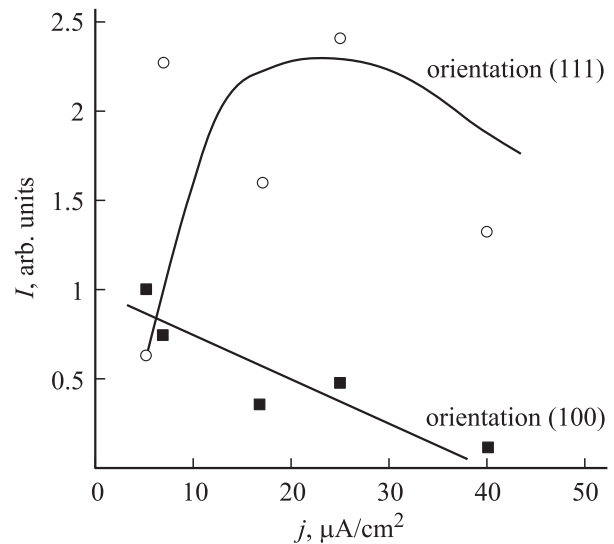
По расчетным данным были построены зависимости характерного размера кластеров кремния в образцах ПК от времени травления (рис. 4) и плотности анодного тока (рис. 5). Как видно из указанных зависимостей для образцов ПК, полученных на подложке с кристаллографической ориентацией (100), происходит возрастание характерного размера кластеров с увеличением как времени травления, так и плотности тока. Для образцов ПК, полученных на подложке с кристаллографической ориентацией (111), наблюдается обратная картина, а именно — уменьшение характерного размера кластеров при увеличении варьируемых параметров.

Детальный анализ полученных экспериментальных и теоретических данных позволяет описать механизм образования слоев ПК на подложках с кристаллографической ориентацией (111) и (100) в процессе анодного

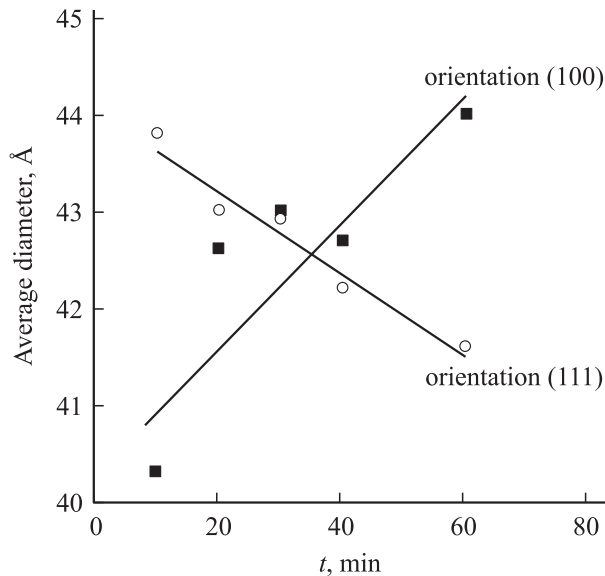
электрохимического травления. Хорошо известно, что жидкостное травление кремния травителями, основной компонент которых плавиковая кислота, является анизотропным. Скорость химической реакции жидкого травителя и твердого тела зависит от кристаллографического направления. Она минимальна в направлении [111], так как в перпендикулярной ему плоскости (111) максимальна плотность атомов. Плоскость (100) характеризуется значительно меньшей плотностью атомов, и скорость реакций в направлении [100] в 10–15 раз больше. Учитывая эти данные, а также экспериментальные ре-



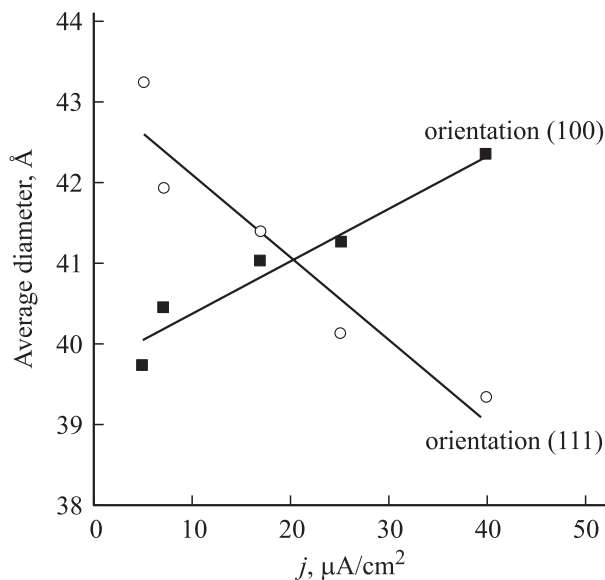
**Рис. 2.** Интенсивности ФЛ слоев пористого кремния, полученных на подложке *p*-типа с кристаллической ориентацией (100) и (111), при плотности тока  $7 \text{ mA/cm}^2$  и разном времени травления.



**Рис. 3.** Интенсивности ФЛ слоев пористого кремния, полученных на подложке *p*-типа с кристаллической ориентацией (100) и (111), при времени травления 40 мин и разной плотности тока.



**Рис. 4.** Зависимости характерного размера кластеров кремния в образцах пористого кремния, полученных на подложках с ориентацией (111) и (100), от времени травления.



**Рис. 5.** Зависимости характерного размера кластеров кремния в образцах пористого кремния, полученных на подложках с ориентацией (111) и (100), от плотности тока.

зультаты, описанные выше, можно описать возможный механизм образования слоев ПК.

Рассмотрим начальную стадию — зарождение пор при электрохимическом травлении кремния. Происходящие на начальном этапе процессы идентичны для подложек с различной кристаллографической ориентацией. После приложения к электролитической ячейке внешнего напряжения начинается равномерное (при отсутствии поверхностных дефектов) травление кремния и накопление ионов  $\text{Si}^{2+}$  [9]. Образование ПК на этой стадии

отсутствует. Этот так называемый инкубационный период наблюдался экспериментально [10]. В наших образцах при временах травления до 10 мин люминесценция была очень слабая или полностью отсутствовала. Как описано в [11], образующиеся ионы  $\text{Si}^{2+}$  могут адсорбироваться поверхностью кремния в местах их образования или диффундировать в растворе в виде комплексных ионов  $[\text{SiF}]^{2-}$  и адсорбироваться на некотором расстоянии от места их образования. По оценочным расчетам, концентрация атомов, повторно кристаллизующихся из раствора, в течение 1 с на поверхности кремниевой подложки превышает поверхностную концентрацию атомов исходной кристаллической подложки. В связи с этим рекристаллизованные из раствора атомы кремния не имеют реальной возможности равномерно достраивать кристаллическую решетку кремниевой подложки. Более вероятным процессом становится хаотическое распределение атомов кремния на поверхности подложки, в том числе с образованием кластеров, состоящих из некоторого количества атомов кремния. Образующиеся на поверхности кластеры кремния могут снова растворяться в электролите. Однако этому процессу препятствуют квантово-размерные эффекты, приводящие к резкому увеличению электрического сопротивления (на несколько порядков большему, чем сопротивление исходной подложки), что увеличивает устойчивость кластеров к растворению. Таким образом, на начальном этапе травления (при умеренных плотностях тока 20–100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) на поверхности кремния образуются статистически распределенные кластеры, устойчивые к растворению. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении плотности тока поверхностные кластеры не смогут противостоять повторному растравливанию и произойдет переход в режим электрохимической полировки кремния. Таким образом, на поверхности кремния естественным образом образуется маска травления, состоящая из кристаллитов квантово-размерного масштаба. На следующем этапе кремний будет растворяться преимущественно в промежутках между поверхностными кластерами, т.е. начнутся зарождение и рост пор в глубь подложки. На этом этапе кинетику образования пор будет определять кристаллографическая ориентация подложки.

Рассмотрим процесс образования пор на подложках кристаллического кремния с ориентацией (111). В данном случае процесс роста пор в глубь кремниевой подложки замедляется тем, что направление [111], перпендикулярное поверхности подложки, соответствует наименьшей скорости реакции. Поэтому образующиеся поры выбирают направления, расположенные под углом к приложенному полю. Фронт травления в данном случае продвигается медленно в глубь подложки. При этом значительная часть энергии процесса травления уходит на растравливание образовавшихся квантовых нитей, что приводит к их дроблению и соответственно к увеличению количества кластеров меньшего размера. Поэтому интенсивность ФЛ образцов ПК, полученных на подложках с ориентацией (111), возрастает как при

увеличении времени травления, так и при увеличении плотности анодного тока.

Совсем иная картина формирования пористых слоев на подложках с кристаллографической ориентацией (100). Фронт травления кристаллического кремния продвигается в глубь подложки значительно быстрее, поскольку направлению [100], перпендикулярному поверхности подложки, соответствует максимальная скорость травления. При этом процесс растравливания межпорových проростков затруднен тем, что он происходит в направлениях, характеризующихся меньшей скоростью реакции. Одновременно с нарастанием пор продолжается рекристаллизация вторичного кремния из раствора на всей поверхности ПК, в том числе и на внутренней поверхности пор. Высокое удельное сопротивление кластеров кремния наряду с квантово-размерными эффектами в тонких стенках пор приводит к повышенной устойчивости стенок пор к растворению и локализации электрохимического процесса на дне пор. Вследствие этого образуются глубокие поры с малым диаметром, диффузионные процессы в которых замедляются. Следовательно, процесс оттока продуктов реакции из образующихся пор и поступление в них свежего раствора затруднен. В результате травитель истощается, перенасыщается кремнием, что приводит к преобладанию процесса рекристаллизации кремния из раствора над процессом растравливания и углубления пор. Дальнейшее увеличение как продолжительности травления, так и плотности анодного тока приводит к увеличению среднего диаметра кластеров кремния, что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и сдвигу максимума ФЛ в длинноволновую сторону. Естественным ограничением увеличения времени травления (в нашем случае более 1 ч) является электрохимический пробой образца, т.е. образование в нем одного или нескольких сквозных отверстий видимых размеров. Появление этих отверстий, по-видимому, связано с появлением в процессе травления магистральных пор, которые вырастают намного быстрее, чем основной слой ПК.

Интенсивность ФЛ для пористых слоев, полученных на пластинах с ориентацией (100), меньше, чем интенсивность ФЛ слоев ПК, полученных на подложках с ориентацией (111), как видно из рис. 2, 3. Действительно, как следует из модели, в пористых слоях на подложках с ориентацией (100) в процессе травления образуется меньшее количество кластеров, но большего размера. Эффективная поверхность свечения в этом случае меньше и соответственно ее интенсивность также меньше [12].

Данный механизм подтверждается исследованиями морфологии исследуемых в работе слоев ПК. Так, для образцов, полученных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), система пор имеет сложный характер и напоминает структуру коралла или губки. При этом подавляющее количество пор оказалось ориентированным под углом к приложенному полю,

направление которого в данном случае совпадало с направлением кристаллографической ориентации [111]. В случае кристаллографической ориентации подложки (100) структура пор имела более регулярный характер. Поры имели форму, близкую к цилиндрической, и в основном были ориентированы вдоль кубической оси (т.е. в направлении [100]).

## 4. Заключение

Получены зависимости интенсивности и положения максимумов спектров ФЛ пористых слоев кремния от времени и плотности анодного тока. Показано, что для обеих кристаллографических ориентаций, варьируя продолжительность травления и плотность анодного тока, можно изменять в достаточно широких пределах как положение максимума спектра ФЛ слоев ПК, так и ее квантовый выход. На основе усовершенствованной методики оценены средние размеры нанокластеров кремния в исследуемых слоях пористого кремния. Для образцов, полученных на подложках с различной кристаллографической ориентацией, размеры образующихся кластеров по-разному зависят от условий травления. Предложена модель, объясняющая указанные различия. В слоях, полученных на подложках с ориентацией (100), происходит увеличение размеров кластеров при увеличении как плотности анодного тока, так и времени травления. Это объясняется большей скоростью продвижения фронта травления по направлению поля и рекристаллизацией кремния из перенасыщенного раствора в обедненном травителе. В образцах с кристаллической ориентацией (111) при увеличении плотности анодного тока и времени травления размер кластеров уменьшается в результате растравливания уже образовавшихся кластеров и квантовых нитей, что приводит к увеличению площади люминесцирующей поверхности и соответственно к росту интенсивности ФЛ.

Результаты работы могут быть использованы для оптимизации режимов электрохимического травления с целью получения слоев пористого кремния с заданными параметрами.

## Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys., **71** (8), R1 (1992).
- [3] P.M.M. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkaamp, J.J. Kelly. Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992).
- [4] P.S. Searson, S.M. Prokes, O.J. Glembocki. J. Electrochem. Soc., **140**, 3327 (1993).
- [5] А.А. Евтух, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Н.А. Семенко. ФТП, **40**, 180 (2006).
- [6] D.F. Timokhov, F.P. Timokhov. MEE, **81**, 288 (2005).
- [7] X.S. Chen, J.J. Zhao, G.G. Wang. Phys. Lett. A, **212** (4), 285 (1996).
- [8] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Carlott. J. Appl. Phys., **82** (3), 909 (1997).

- [9] J. Eddowes. J. Electroanal. Chem., **280**, 297 (1990).  
[10] D. Brumhead, L.T. Canham, P.M. Seekings, P.J. Tuffon. Electrochem. Acta, **38**, 191 (1993).  
[11] Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. ФТП, **34**, 1130 (2000).  
[12] Y. Kanemitsu. Phys. Rev. B, **49** (3), 16 845 (1994).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Influence of silicon crystallographic orientation on formation silicon nanoclusters during anodic electrochemical etching**

*D.F. Timokhov, F.P. Timokhov\**

National Polytechnical University of Odessa,  
UA-65000 Odessa, Ukraine

\* Mechnikov National University of Odessa,  
UA-65026 Odessa, Ukraine

**Abstract** The possible ways of increase of the photoluminescence quantum yield of porous silicon layers are investigated. The influence of anodization parameters on photoluminescent properties of porous silicon layers manufactured on silicon substrates with various crystallographic orientation is investigated. The average diameters of silicon nanoclusters are calculated on a basis of photoluminescence spectra of porous silicon. The influence of crystallographic orientation of the silicon substrate on the quantum photoluminescence yield of porous silicon is found. The model explaining influence of crystallographic orientation of the silicon substrate on photoluminescence properties of porous silicon layers formed during anodic electrochemical etching is proposed.