

(单晶硅/电解液)界面对多孔硅形成 初期阶段的影响^{*}

李清山 李 鹏 马玉蓉 潘必才 夏上达 方容川

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1994年11月2日收到)

测量了在多孔硅形成初期阶段的电流 I -电压 V 曲线, 计算了硅表面原子吸附不同元素时电荷的转移量. 指出在(单晶硅/电解液)界面处存在一电偶层, 它影响着多孔硅材料的形成和性质. 讨论了制备中氢氟酸(HF)浓度、电流密度和光照等因素对材料形成的影响.

PACC: 6845; 6855; 7855

1 引 言

当以氢氟酸作为电解液用阳极化的方法制备多孔硅时, 由于 HF 是一种强腐蚀性易挥发液体, 目前仍然难以用原位检测的方法研究多孔硅的生长过程. 已有的关于形成与结构方面的知识, 大多是在离位检测后得到的. 已经提出的多孔硅生长模型主要有三种, 即 Beale 模型^[1]、扩散限制模型^[2]和量子限制模型^[3,4].

要形成多孔硅, 必须对单晶硅做有选择的蚀刻, 这要由电解液中带负电的氟离子(F^-)来完成. 当把单晶硅浸入 HF 水状液时, 就在固体表面附近形成一(单晶硅/电解液)界面, 在材料形成的初期阶段, 进出单晶硅的离子均须经过该界面. 已有的生长模型没有详细分析这个界面的性质. 本文报道了在材料制备初期阶段的电流 I -电压 V 关系, 用 DV-X α 方法计算了单晶硅表面吸附不同元素时电荷的转移量, 证实在固-液界面处存在一电偶层, 对多孔硅选择腐蚀的性质作了讨论, 分析了 HF 浓度、电流密度、光照等参数对材料形成的影响.

2 实 验

制备多孔硅时, 以单晶硅作为起始材料, HF 水状液作电解液. 先在单晶硅背面蒸镀铝膜, 合金化后作为阳极, 以插入电解液中的铂作为阴极. 测量两电极间的电压和回路中的电流即得到 I - V 曲线. 通过更换单晶硅, 电解液和施加光照来考察制备参数对材料形成的影响. 实验在室温下进行.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

3 测量结果

图 1 给出以 p-Si($8-13\Omega\cdot\text{cm}$, $\langle 111 \rangle$)作为衬底,在材料制备初期阶段的 $I-V$ 曲线.测量分为两种情况,一是把整个装置遮光,二是在样品上方用 150 W 灯泡照射样品,光通过 7 cm 厚的液体照射到样品上.无光照时的 $I-V$ 曲线示于图 1(a),图 1 中标出的是 HF 与无水乙醇的体积比.从图 1 看出,当 HF 浓度较低时,随外加电压升高,回路中电流增加很快.譬如,要达到 10 mA 的电流,对 5:5 的电解液仅需 9 V 的电压;而对 7:3 的电解液,则需 30 V.图 1(b)给出光照下的测量结果.与遮光时相比,其结果有所不同.由于光照能引起光电化学反应,当电压表的读数为一小负值(约为 -0.5 V)时,回路中就有电流流动.从下面的叙述中会看到,光照对 n-Si 的影响更为显著.

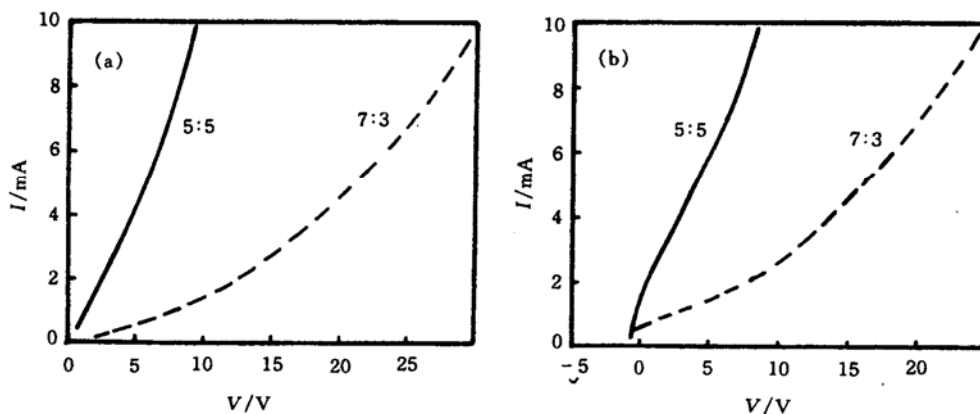


图 1 以 p-Si 为衬底在多孔硅形成初期阶段的 $I-V$ 曲线 (a)为遮光;(b)为光照下

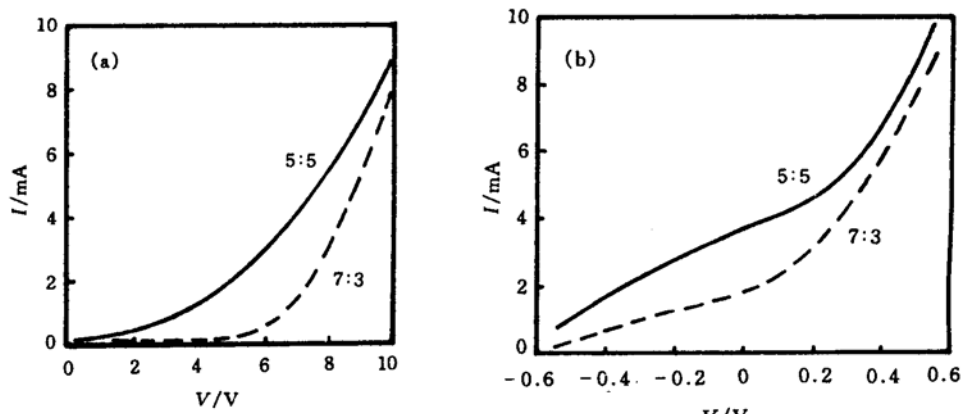


图 2 以 n-Si 为衬底在多孔硅形成初期阶段的 $I-V$ 曲线 (a)为遮光;(b)为光照下

图 2 是以 n-Si($20-40\Omega\cdot\text{cm}$, $\langle 111 \rangle$)为衬底时的 $I-V$ 曲线.无光照时(图 2(a))随电压增加,电流先是缓慢增加,但当电压超过约 5 V 后,电流增加很快,并且 HF 浓度越低电流也越大.光照下(图 2(b))电压表的读数为零时,回路中的电流达 4 mA,远高于 p-Si 的情况,而当电压为 0.5 V 时,回路中的电流达 10 mA,这个电压也远低于 p-Si 时的值.

4 讨 论

两电极之间的电压分别降落在几个不同的区域^[5]. 首先, 由于金属与单晶硅的接触可能不是一种完美的欧姆接触, 其上可有一定的电压降; 第二是在靠近液面的硅片内由于载流子的耗尽存在一空间电荷区, 其上有一定的电压降; 第三是靠近固-液界面处的亥姆霍兹(Helmholtz)电压降; 最后的电压降发生在液体上.

一般地, 电解液的电阻较小, 我们的样品又做过合金化处理, 可以合理地假设主要的电压降落在空间电荷区和 Helmholtz 区上. 此处主要分析空间电荷区的影响. 在多孔硅的形成中初期阶段是非常重要的, 因为一旦在单晶硅表面上某处形成一小坑, 由于小坑附近电场分布的改变, 小坑可沿横向和纵向扩展形成孔. 当留下的壁达到纳米数量级时, 由于载流子的耗尽^[1]或能隙的加宽^[3], 壁将一直保留. 由此可见, 初期阶段坑的形成将直接影响着孔的分布. 为了考察坑的形成和硅表面原子吸附的影响, 用从头自洽的 DV-X α 方法计算了无外场时 Si₇Si₆ 团簇在三种吸附情况下原子的电荷转移量.

如图 3 所示, 团簇由 13 个硅原子构成, 它的 22 个悬键的饱和分为三种情况, 具体计算请见文献[6], 表 1 给出各元素的电荷转移量.

表 1 Si₇Si₆ 团簇中不等价原子电荷改变量(以电子电荷 e 为单位, “+”为得到, “-”为失去)

A		B		C	
元 素	数 目	元 素	数 目	元 素	数 目
Si(1)	-0.066	Si(1)	-0.563	Si(1)	-0.660
Si(2)	-0.145	Si(2)	-0.155	Si(2)	-0.741
Si(9)	+0.018	Si(9)	+0.120	Si(9)	+0.364
Si(11)	-0.118	Si(11)	-0.101	Si(11)	+0.146
H(1)	+0.041	F(1)	+0.351	F	+0.337
H(2)	+0.063	H(2)	+0.056	F	+0.358
H(9)	+0.053	H(9)	+0.050	H(9)	+0.138
H(11)	+0.061	H(11)	+0.055	H(11)	+0.009

注: H(i)和 F(i)分别是吸附在第 i 硅原子上的 H 和 F. A 列表示团簇由 22 个 H 饱和; B 列由 21 个 H 和 1 个 F 饱和; C 列由 15 个 H 和 7 个 F 饱和.

表 1 中 A 列给出 22 个悬键全部由氢饱和时的情况; B 是由 21 个 H 和 1 个 F 饱和, F 取代了 Si(1)顶位上的 H; C 列由 15 个 H 和 7 个 F 饱和, 第一层硅顶位的悬键均由 F 端接. 计算发现, 无论哪种情况都有电荷转移发生. 可以看出, 第一层中的硅原子 Si(1)和 Si(2)均失去电子, 而与 Si(1)相键连的三个第二层中的硅原子 Si(9)却得到电子. 当表面悬键全部由 H 饱和时, Si(1)失去 0.066 e 的电荷而带正电, 吸附元素 H(1)得到 0.041 e 带负电. 从 B 列看出, 以 F(1)取代 H(1)后, Si(1)失去的电荷达 0.563 e , 同时 F(1)获得了 0.351 e 的电荷, 这归结于 F 的电负性较大的缘故. 以后随 F 的增加和 H 的减少(C 列), 这种电荷的转移仍持续增加, 但变化没有 A $\rightarrow$ B 那样明显. 由此可以推论出, 除了吸附物(H 或 F)呈负电性外, 第一层硅原子呈正电性, 当表层硅原子全部吸附 F 时第二层硅原子呈负电性. 另外, 比较 Si(1)与 Si(9)电荷的变化, 可以看到 Si(1)的变化要比 Si(9)大得多,

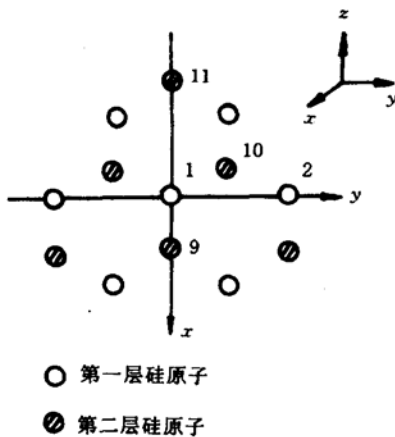


图3 计算中所用 Si_7Si_6 团簇的示意图
阳极化时外电场沿 z 轴正方向

这反映了饱和元素的作用是相当局域的。

我们知道要断开表面硅原子与骨架相连的 $\text{Si}-\text{Si}$ 键, 需要有来自电解液的 F^- 的作用. 上述计算表明, 在表面硅原子饱和了其它元素后, 由于电荷发生转移, 就在表面附近形成一电偶极层. 对液体中的 F^- 而言, 界面处构成了势垒和势阱, 其中势垒发生在吸附物处, 势阱发生在表面硅原子层, F^- 感受到的是一种净排斥作用. 这样, F^- 为靠近表层硅原子不得不首先跨越这个势垒. 越过势垒的 F^- 的数量取决于它的能量和势垒参数, 即垒的高度和宽度. 下面把上述推论与实验测量结合起来, 讨论 HF 浓度、电流密度和光照的影响.

首先讨论 HF 浓度的影响. 未通电时由于 HF 对氧化硅强的腐蚀作用, 硅表面上原来存在的 $\text{Si}-\text{O}$ 键几乎不复存在, 而代之以 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{F}$ 键. 可以合理地假定 $\text{Si}-\text{F}$ 的数量与 HF 的浓有关. 当 HF 浓度较低时, 表面上 $\text{Si}-\text{F}$ 键也较少, 相应地表面势垒也较低, 溶液中的 F^- 容易到达表面硅原子处, 相同的电压下回路中有较大的电流. 到达后的 F^- 在空穴的参与下断开该处的 $\text{Si}-\text{H}$ 键, 通过四个 F^- 的连续作用, 形成 SiF_4 游离开去. 当 HF 浓度较高时, 只有数量不多的 F^- 能到达表面硅原子处使硅溶解, 这样回路中的电流将较小, 上述讨论与图 1, 2 的测量一致.

SiF_4 的游离在该处留下一小坑, 电场的重新分布使坑附近的腐蚀变强, 坑在纵向和横向的扩展逐渐形成孔. 另外在恒电流情况下, 孔的深度与 HF 浓度有关, 用扫描电子显微镜测量了样品的厚度, 在 5:5 样品厚度为 $40\ \mu\text{m}$, 而 7:3 时厚度增加到 $75\ \mu\text{m}$. 同时从发光测量并援引量子限制模型, 7:3 时留下部分的线度要比 5:5 时的大, 这与两种情况下参与反应的电荷总量保持恒定有关. 上述模型的一个自然推论是样品中可以观测到 $\text{Si}-\text{F}_n$ ($n=1, 2, 3$) 键的振动, 这已为实验所证实^[7,8].

其次讨论电场的影响. 为了提高电流密度, 可以通过提高电压来做到. 这样, 液体中的 F^- 将有较大的能量, 对 F^- 而言, 固-液界面处的势垒变低了, 有利于 F^- 靠近表面硅原子, 过量的 F^- 的参与将使整层硅原子被溶解掉, 只能得到电抛光的结果. 上述分析表明, HF 浓度和电流密度是形成多孔硅的两个关键参数, 在我们的条件下, 当用 $3.85\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 纯 HF 低于 4% 后则得不到多孔硅.

最后讨论光照对材料制备的影响. 在 F^- 的作用下, 要断开一个 $\text{Si}-\text{H}$ 键需要一个空穴. 由于表面能带的弯曲, 对 $n\text{-Si}$, 光照产生的空穴容易扩散到界面处参与反应, 而对 $p\text{-Si}$, 光生空穴趋于扩散进体内, 因此光照对 $n\text{-Si}$ 有较大的影响, 这种推测与实验结果一致.

5 结 论

通过实验测量和计算分析, 指出(单晶硅/电解液)界面处存在一电偶极层, 该层的性

质与表面硅原子的吸附情况有关,当吸附较多的 F 元素后,该层的电荷转移量增加,对溶液中 F^- 的阻挡加剧.在液体中 F^- 的参与下,表面硅原子的溶解最容易发生在 Si—H 键处,进一步的反应可除去该硅原子从而在该处形成一小坑,随着坑附近电场的改变,坑向纵向和横向的扩展形成孔.对材料形成的初期阶段 $I-V$ 曲线的讨论证实了上述观点,指出只有在适当的 HF 浓度和电流密度下才能得到多孔硅材料,还分析了光照对 n-Si 衬底影响较大的原因.

- [1] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth*, **73**(1985), 622; C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys.*, **C17**(1984), 6535; M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis and J. D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 86.
- [2] R. L. Smith, S. - F. Chuang and S. D. Collins, *J. Electr. Mater.*, **17**(1988), 533.
- [3] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 856.
- [4] H. Foll, *Appl. Phys.*, **A53**(1991), 8.
- [5] R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), R1.
- [6] 潘必才、李清山、夏上达、方容川,发光学研究及应用(中国科学技术大学出版社,合肥,1992),第 63 页.
- [7] 陈立登、季振国、马向阳、姚鸿年、阙端麟,科学通报, **21**(1992), 194.
- [8] 方容川、李清山、崔景彪、李庆红、马玉蓉、杨嘉玲,发光学报, **13**(1992), 275.

EFFECT OF c-Si/ELECTROLYTE INTERFACE ON THE INITIAL STAGE OF POROUS SILICON FORMATION

LI QING-SHAN LI PENG MA YU-RONG PAN BI-CAI

XIA SHANG-DA FANG RONG-CHUAN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 2 November 1994)

ABSTRACT

The $I-V$ curves of the initial stage of porous silicon formation have been measured, and the amount of charge transfer for silicon atoms adsorbed different elements has been calculated. It was pointed out that there would exist a dipole layer at c-Si/electrolyte interface, which affected the formation and properties of porous silicon. The effects of HF concentration, current density and light illumination on material formation were also discussed.

PACC: 6845; 6855; 7855