

多孔硅制备过程中 B,P 杂质原子的作用*

潘必才 夏上达

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1994年3月28日收到)

采用 DV-X α 方法对多孔硅形成过程中位于表层的 B 和 P 杂质原子的作用进行研究, 结果表明位于顶层硅原子层中的 B 和 P 杂质原子均可削弱其邻近的 Si—Si 键强度, 因而可能导致出现腐蚀的突破点, 再通过分析杂质对表面区势场的改变, 可以认为位于顶层硅原子层中的 B 杂质原子产生腐蚀的突破点的可能性更大。

PACC: 6170J; 7390; 3120H; 3520G

1 引 言

自从 1990 年 Canham^[1] 发现在短波长光的照射下, 多孔硅 (porous silicon) 可以发出较强的可见光这一现象以后, 人们对发光多孔硅的制备条件、形成机理、发光机理及其应用进行了大量的研究^[2-7]。在这些研究中, 制备条件和发光机理的研究工作进行得较多, 而对形成机理和应用的研究进行得较少。无疑, 对多孔硅形成机理的研究不仅对于解释多孔硅的形成规律, 并进一步地通过人工干预来控制制备优良特性的多孔硅, 而且对于研究多孔硅的发光机理都具有十分重要的意义。

对于多孔硅的形成机理, 早在发现多孔硅发可见光的现象以前就已进行过研究^[8-23]。其中具有代表性的是 Beale 模型^[12]和 Smith 等^[13]提出的限制扩散模型。Beale 等^[12]通过用 cross-sectional transmission electron microscopy 研究制备条件的改变对多孔硅微结构的影响, 提出材料中阳极氧化电流流经处才被溶解。在阳极化开始时, 半导体与电解液交界区的不均匀性导致电流流动的局域性 (即电流密度的不均匀性), 并由此而产生了初始的孔。孔间的半导体的电阻率比电解液和体硅的电阻率高得多。这样, 电流优于流经孔中的电解液从而导致电化学反应仅发生在孔底。Smith 和 Collins 扩展了适用于簇团生长和凝聚的 diffusion-limited aggregation (DLA) 模型, 即引入有限的和可变的扩散长度, 使 DLA 模型可以研究扩散粒子的随机行走。对于多孔硅的形成过程, Smith 等认为“扩散粒子”是硅中的电子或空穴, 空穴扩散到硅的表面 (对应于电子离开硅表面), 与表面的硅原子发生氧化反应, 并指出孔底部是体硅中空穴最易于扩散到的位置, 以此解释了多孔硅腐蚀中的方向性。这两个模型虽分别从半导体界面的特点 (如耗尽层等) 和扩散

* 国家自然科学基金资助的课题。

物理的角度来讨论多孔硅的形成机理,但都是经典的模型,从物理本质上看,不适宜于研究多孔硅形成过程中具有量子效应的“量子线”的形成,为此,Lehmann 等^[14,15]提出了量子模型,即由于量子效应引起的硅能隙的加大减少了硅中游离电荷的浓度,产生了类似于 Beale 模型中的耗尽层,这样,仿照 Beale 模型解释孔的形成。

虽然人们已从一些角度来研究多孔硅的形成机理,但对多孔硅形成过程中的许多问题仍不能解释。例如:

1) 腐蚀的突破点是什么? 这既指开始腐蚀时的突破点,也指腐蚀过程中新的突破点。腐蚀的突破点是一重要的问题,它不仅涉及到腐蚀的快慢,而且影响着腐蚀的路径,这与多孔硅微结构密切相关。通常认为杂质和缺陷很可能是腐蚀的突破点,那么,什么样的杂质和什么样的缺陷会成为突破点呢?

2) 由于 Si—H 键的键能为 $70.4\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Si—F 键的键能为 $129.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 显然 Si—F 键比 Si—H 键强得多,为什么大部分实验显示出多孔硅内表面上是覆盖着大量的氢而不是大量的氟呢?

3) 从多孔硅形成规律看, HF 溶液的浓度与电流密度间存在着一定的联系,为何会有如此的联系? 具体地讲,在阳极氧化制备多孔硅的过程中,氢、氟和电流起了哪些作用?

多孔硅制备过程中的电化学反应是发生在固-液界面处,目前实验上尚无一有效的手段来直接监测界面处的反应过程,主要是对已制成的多孔硅样品进行有关的实验测试或对反应后的溶液进行成份等分析,以此来推断形成过程的机理。然而,我们注意到在多孔硅的形成过程中,其局域结构非常重要,因此,通过选取合适的簇团模型,采用局域密度泛函为理论基础的 DV-X α 方法^[16,17]进行电子结构的从头自洽计算也是研究形成过程的一种有效的手段。我们曾用这一方法合理地解释了在多孔硅形成过程中氢、氟和外加电场的作用以及点缺陷与腐蚀的突破点的关系^[18]。本文亦采用同样的方法对硅中的替位 B, P 杂质原子与腐蚀的突破点的关系进行研究。

2 结构模型与计算参数的选取

图 1(a) 和 (b) 示意了从 Si(111) 表层中所选取的两个簇团模型。由于在本文的计算中不仅考虑了第一硅原子层中有 B, P 掺杂原子的情形,而且也考虑 B, P 杂质原子分别位于第二、三硅原子层中的情况,对于后者,为了计算中选用对称性的方便,在 Si(111) 表层中选取了图 1(b) 所示的结构模型。以下简称图 1(a) 为 type-I, 图 1(b) 为 type-II。type-I 的顶层有 7 个悬挂键, type-II 的顶层有 6 个悬挂键,两个结构模型的侧面和底部的悬挂键均用氢原子饱和,图 1 中未画出饱和悬挂键的氢原子。所建立的坐标系如图 1 中所示, type-I 和 type-II 的点群对称性为 C_{3v} 。在计算中,选取 Si—H 键长为 0.144nm 。另外,将外加的阳极氧化电场所产生的附加势能计入簇团的单电子 Schrödinger 方程中^[19]。在 DV-X α 方法中,由于以对称化匹配的分子轨道为基,因而,所计算的键级为两种不同势类型原子间的离域键级^[18],为方便表述,按表 1 的方式简记键级。

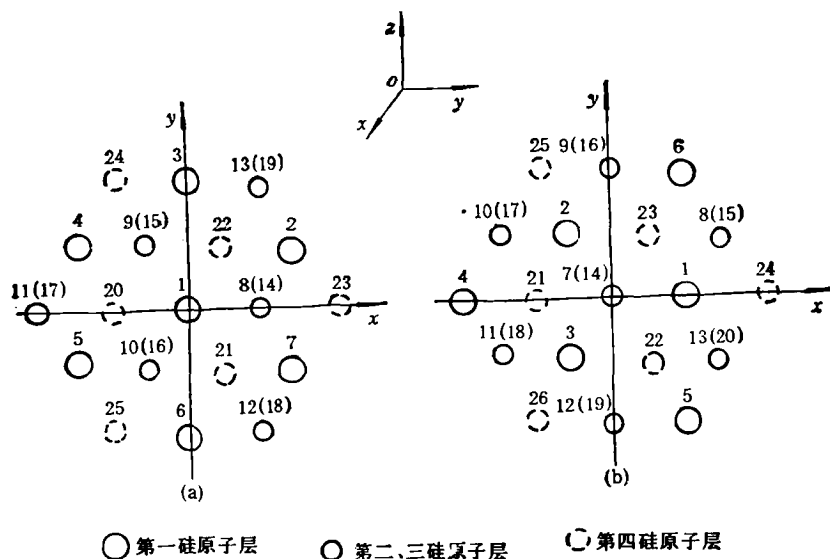


图 1 结构模型示意图 图中未画出饱和悬挂键的原子, 原子旁的标号为原子编号, (i) 为第三硅原子层中的第 i 个原子编号; 在具体计算中, 将 TYPE-I 中的第 1 号硅原子换成 P (或 B) 原子, 模拟杂质原子位于第一硅原子层, 后面两种掺杂质的情形均将 TYPE-II 中的第 7 号和第 14 号硅原子换成杂质原子来模拟; $L_{Si-P} = 0.2073 \text{ nm}$, $L_{Si-B} = 0.2069 \text{ nm}$ ^[14]

3 P 杂质原子的影响

3.1 P 杂质原子的存在对周围势场的影响

图 2 和图 3 分别示意出 P 杂质原子位于第一硅原子层和第二硅原子层时, 无缺陷无

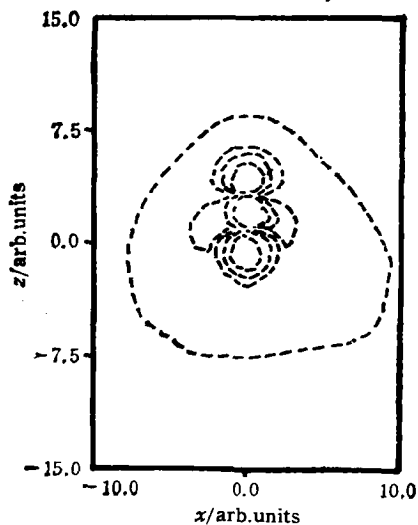


图 2 无外电场时, 无缺陷无杂质簇团与 P 杂质原子位于第一硅原子层时簇团的电势差分图 (xz 平面) 4 个簇团的顶层均用氢原子饱和悬挂键; 图中虚线表示正值

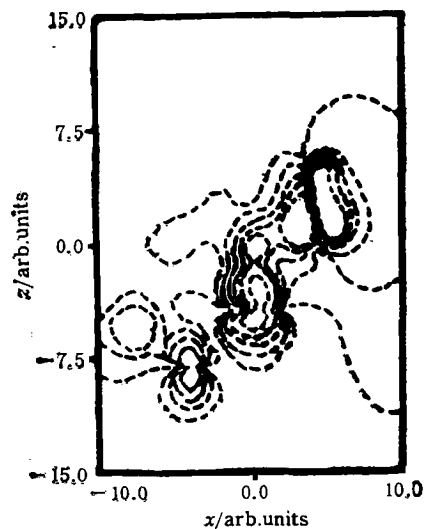


图 3 无外电场时, 无缺陷无杂质簇团与 B 杂质原子位于第二硅原子层时簇团的电势差分图 (xz 平面) 图注同图 2

表 1 键级简记方式表

(A): type-I

第 i 种势类型		第 j 种势类型		键级 P_{ij} 简记为
原子层标号	等价原子标号	原子层标号	等价原子标号	
一	1	一	2,3,4,5,6,7	$(一,一)_{Si-Si}^1$
二	8,9,10	二	11,12,13	$(二,二)_{Si-Si}^1$
三	14,15,16	三	17,18,19	$(三,三)_{Si-Si}^1$
一	1	二	8,9,10	$(一,二)_{Si-Si}^1$
一	2,3,4,5,6,7	二	8,9,10	$(一,二)_{Si-Si}^2$
二	8,9,10	三	14,15,16	$(二,三)_{Si-Si}^1$

(B): type-II

第 i 种势类型		第 j 种势类型		键级 P_{ij} 简记为
原子层标号	等价原子标号	原子层标号	等价原子标号	
一	1,2,3	一	4,5,6	$(一,一)_{Si-Si}^1$
二	7	二	8,9,10,11,12,13	$(二,二)_{Si-Si}^1$
三	14	三	15,16,17,18,19,20	$(三,三)_{Si-Si}^1$
一	1,2,3	二	7	$(一,二)_{Si-Si}^1$
二	7	三	14	$(二,三)_{Si-Si}^1$
一	1,2,3	二	8,9,10,11,12,13	$(一,二)_{Si-Si}^2$
二	8,9,10,11,12,13	三	15,16,17,18,19,20	$(二,三)_{Si-Si}^2$

注: 表中的原子层标号见图 1。

杂质硅簇团与有 P 杂质原子时簇团的电势差分图. 显然, P 杂质原子的引入使得杂质周围的电势降低(对应于势垒增高), 从这个角度看, P 杂质原子附近难以被阴离子 F^- 腐蚀. 从 P 杂质原子改变势垒的范围来看, 位于第一硅原子层中的 P 杂质原子与位于第二硅原子层中的 P 杂质原子是不同的, 后者所改变的范围比前者的大, 前者主要影响第一、二硅原子层间的作用, 而后者不仅对第一、二硅原子层间的作用有影响, 而且还影响第二与第三和第三与第四硅原子层间的作用.

3.2 P 杂质原子的存在对有关键强度的影响

下面讨论处于不同硅原子层的 P 杂质原子对其周围的 Si-Si 键强度的影响(顶层吸附氢原子). 首先以无外电场为例, 将有 P 杂质原子时的 $(一,二)_{Si-Si}^1$ 和 $(二,三)_{Si-Si}^1$ 分别减无杂质时的 $(一,二)_{Si-Si}^1$ 和 $(二,三)_{Si-Si}^1$, 图 4 示意出这种键级的差值与 P 杂质原子所在硅原子层的关系. 当 P 杂质原子位于第一硅原子层时, $(一,二)_{Si-Si}^1$ 和 $(二,三)_{Si-Si}^1$ 比无杂质时的小, 此时由于 P 杂质原子的诱导, 周围的 Si-Si 键易断裂.

其次讨论外电场的作用. 表 2 列出 P 杂质原子分别位于第一、二、三硅原子层时, 几个主要的键随外电场变化的键级值.

表 2 顶层吸附氢时, P 杂质原子分别位于第一、二、三硅原子层时几个主要的键随外电场变化的键级值

P 杂质原子所在 的原子层 标 号	顶层吸附氢原子	电流密度 $J/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$			键级变化 趋 势
		0.0	1.0	2.0	
一	(一,二) $\text{Si}-\text{P}$	1.922	1.926	1.930	强
	(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	3.907	3.836	3.752	弱
	(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	2.050	2.053	2.037	弱
二	(一,二) $\text{Si}-\text{P}$	1.981	1.951	1.917	弱
	(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	4.172	4.163	4.151	弱
	(二,三) $\text{Si}-\text{P}$	0.642	0.656	0.671	强
	(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	0.892	3.919	3.894	强
三	(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	2.032	2.080	2.087	强
	(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	4.044	4.023	4.016	弱
	(二,三) $\text{Si}-\text{P}$	0.667	0.656	0.646	弱
	(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	3.772	3.760	3.709	弱

表 3 type-I (a) 和 type-II (b) 中顶层吸附氢时有关键级随外电流密度变化的数值

(a)

type-I 顶层吸附 7H	电流密度 $J/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$			键级变化 趋 势
	0.0	1.0	2.0	
(一,一) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.683	-0.667	-0.653	强
(二,二) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.655	-0.670	-0.684	弱
(三,三) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.685	-0.673	-0.650	强
(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	2.180	2.168	2.150	弱
(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	4.075	4.016	3.945	弱
(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	2.112	2.109	2.089	弱

(b)

type-II 顶层吸附 6H	电流密度 $J/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$			键级变化 趋 势
	0.0	1.0	2.0	
(一,一) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.697	-0.685	-0.674	强
(二,二) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.662	-0.674	-0.688	弱
(三,三) $\text{Si}-\text{Si}$	-0.699	-0.689	-0.681	强
(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	2.164	2.147	2.126	弱
(一,二) $\text{Si}-\text{Si}$	4.076	4.039	4.001	弱
(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	0.696	0.698	0.694	~弱
(二,三) $\text{Si}-\text{Si}$	3.815	3.791	3.723	弱

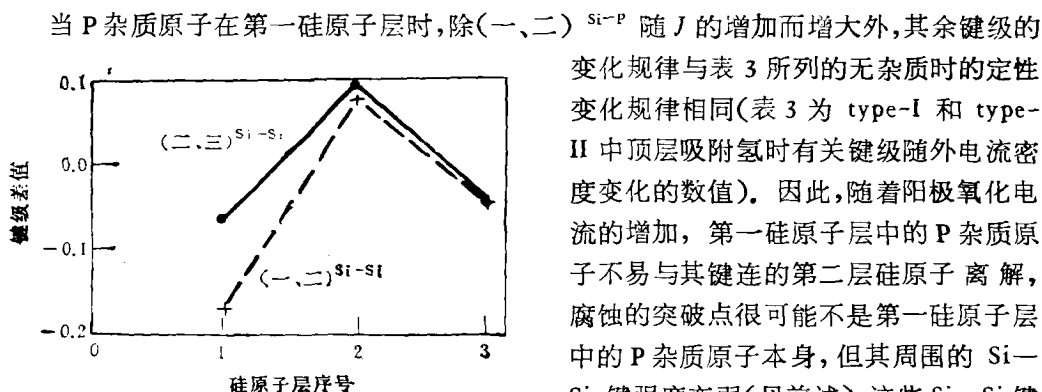


图 4 有 P 杂质原子时(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 与无 P 杂质原子时的键级的差值与 P 杂质原子位于硅原子层的关系(顶层吸附氢原子)

当 P 杂质原子在第一硅原子层时,除(一,二) Si-P 随 J 的增加而增大外,其余键级的变化规律与表 3 所列的无杂质时的定性变化规律相同(表 3 为 type-I 和 type-II 中顶层吸附氢时有关键级随外电流密度变化的数值)。因此,随着阳极氧化电流的增加,第一硅原子层中的 P 杂质原子不易与其键连的第二层硅原子离解,腐蚀的突破点很可能不是第一硅原子层中的 P 杂质原子本身,但其周围的 Si-Si 键强度变弱(见前述),这些 Si-Si 键处可能会成为腐蚀的突破点。

当 P 杂质原子在第二硅原子层时,(一,二) Si-Si 和(一,二) Si-P 均随 J 的加大而减弱,但(二,三) Si-P 却增大,这样,在外电场的作用下,第一、二硅原子层层间的键变得脆弱,易于断裂,这有利于硅的腐蚀。

当 P 杂质原子位于第三硅原子层时,(二,三) Si-Si 和(二,三) Si-P 均随 J 的增加而减弱,但(一,二) Si-Si 有增强有减弱。

若同时考虑 P 杂质原子的作用和外电场的作用易见,(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 所对应的键更易断裂。因此,虽然 P 杂质原子的本身可能难以成为硅表面的突破点,但由于在 P 杂质原子的诱导和外电场的共同作用下, P 杂质原子周围的 Si-Si 键的易于断裂会成为腐蚀的突破点。若 P 杂质原子位于第二硅原子层,图 4 中键级的差均大于零,此即 P 杂质原子位于第二硅原子层时,(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 均比无杂质时的大,若将这一结果与外电场作用相结合,(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 所对应的键会不会成为腐蚀的突破点,则要看外电场对(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 产生的效果与位于第二硅原子层中的 P 杂质原子所产生的效果的主辅关系。然而,此时的(一,二) Si-P 却不受类似的制约,而仅象表 2 中所示的那样变化,因而随着 J 的增加,此时的(一,二) Si-P 所对应的 Si-P 键会断开,成为腐蚀的突破点。如果 P 杂质原子是在第三硅原子层中,图 4 中键级的差值都小于零,所对应的键级均变弱, P 杂质原子的这一效果与外电场的效果基本相同,都有利于不同层间 Si-Si 键的断裂。

通过上述的分析,1) 硅中的 P 杂质原子增高了所在处的势垒,不利于外来的阴离子的贯穿,因此从势垒的变化来看, P 杂质原子的存在不利于硅被腐蚀; 2) 位于第一硅原子层的 P 杂质原子和外电场均对邻近的第一、二硅原子层层间的 Si-Si 键有削弱作用,因此这些硅原子处可能成为硅被腐蚀的突破点。

4 B 杂质原子的影响

4.1 B 杂质原子的存在对周围势场的影响

图 5 和图 6 分别给出 B 杂质原子位于第一硅原子层和第二硅原子层时,无缺陷无杂质簇团与有 B 杂质原子簇团的电势差分图。图中等高线的值为负值,说明 B 杂质原子的

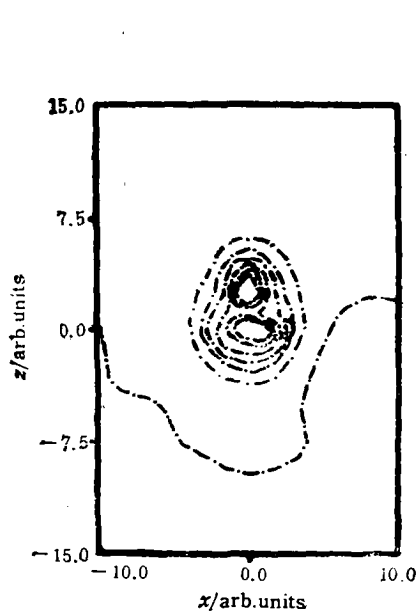


图 5 无外电场时,无缺陷无杂质簇团与 B 杂质原子位于第一硅原子层时簇团的电势差分图 (xz 平面) 两个簇团的顶层均用氢原子饱和悬挂键;图中点划线表示负值

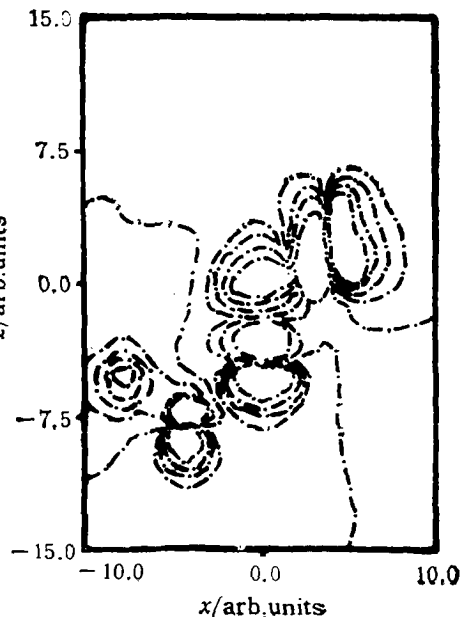


图 6 无外电场时,无缺陷无杂质簇团与 B 杂质原子位于第二硅原子层时簇团的电势差分图 (xz 平面) 图注同图 5

引入降低了周围的势垒的高度并与 P 杂质原子的影响范围有类似的现象: B 杂质原子位于第一硅原子层时, B 杂质原子影响第一、二硅原子层间作用, 而位于第二硅原子层中的 B 杂质原子对第一、二硅原子层, 第二、三硅原子层和第三、四硅原子层的层间作用均有影响。

由于位于第一硅原子层中的 B 杂质原子降低了 B 杂质原子周围的表面势垒, 因此, 硅表层中的 B 杂质原子是有利于硅被腐蚀。

4.2 B 杂质原子的存在对有关键级的影响

图 7 示意当顶层吸附氢原子 $J = 0.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时不同层的 B 杂质原子对其周围的 Si—Si 键级(即(一、二) $\text{Si}-\text{Si}$ 和(二、三) $\text{Si}-\text{Si}$) 的影响。位于第一硅原子层中的 B 杂质原子使得(一、二) $\text{Si}-\text{Si}$ 有着较大的减弱 ($\Delta = -0.123$), 而(二、三) $\text{Si}-\text{Si}$ 却几乎不变; 位于第二硅原子层中的 B 杂质原子却使得这两个键强度增强, 并且, 对(二、三) $\text{Si}-\text{Si}$ 的增强程度大于对(一、二) $\text{Si}-\text{Si}$ 的增强。

表 4 列出 B 杂质原子分别位于第一、二、三硅原子层并且外电场改变时有关键级的值。比较表 4 与表 3 可知, 位于第一硅原子层中的 B 杂质原子未改变外电场影响有关键级的基本定性规律。B 杂质原子位于第二硅原子层时, 键级(二、三) $\text{Si}-\text{B}$ 随 J 的增加而增大, 其余的键级随 J 的增加而减弱; 若 B 杂质原子位于第三硅原子层时, 不仅(二、三) $\text{Si}-\text{B}$ 随 J 的增加而增大, 同时(二、三) $\text{Si}-\text{Si}$ 亦如此。由此可见, 不同位置的 B 杂质原子可以对其周围的 Si—Si 与 Si—B 键级随电场变化规律产生不同性质的影响。

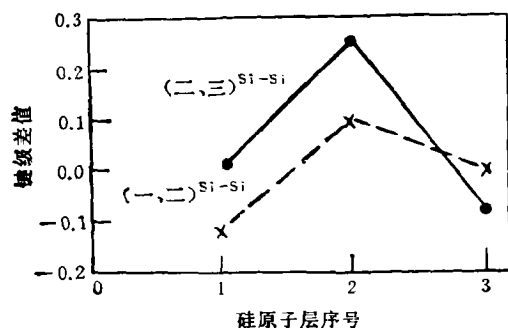


图 7 有 B 杂质原子时(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 与无 B 杂质原子时的键级的差值与 B 杂质原子位于硅原子层的关系(顶层吸附氢原子)

综合表 4 和图 7: 在顶层吸附氢的前提下,若 B 杂质原子位于第一硅原子层, B 杂质原子和外电场均使(一,二) Si-Si 变小,所对应的第一、二硅原子层层间的 Si-Si 键变得脆弱,此时 B 杂质原子所在处会成为腐蚀的突破点;若 B 杂质原子位于第二硅原子层,外电场对(一,二) Si-Si 和(二,三) Si-Si 的削弱效果受到 B 杂质原子在一定程度上的制约,只有当外电场增强到某一值后,不仅克服了 B 杂质原子对键级的增强效果,而且还要有效地削弱 Si-Si 键,才能使这些 Si-Si 键变得易于断裂,若 B 杂质原子位于第三硅原子层,虽然这也能削弱(二,三) Si-Si ,但外电场的增强却对这些键强有增强的效果。

总结上述分析: 1) 硅中的 B 杂质原子降低了所在处的势垒,这有利于外来的阴离子在外电场的作用下贯穿 B 杂质原子所在处的势垒; 2) 我们所感兴趣的位于第一硅原子层中的 B 杂质原子对近邻的第一、二硅原子层间的 Si-Si 键有削弱作用,同时外电场亦削弱这些键的强度,所以此时的 B 杂质原子附近很可能成为腐蚀的突破点。

表 4 顶层吸附氢时, B 杂质原子分别位于第一、二、三硅原子层时几个主要的键随外电场变化的键级值

B 杂质原子所在 的原子层 标 号	顶层吸附氢原子	电流密度 $J/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$			键级变化 趋 势
		0.0	1.0	2.0	
一	(一,二) Si-B	1.977	1.954	1.939	弱
	(一,二) Si-Si	3.952	3.900	3.838	弱
	(二,三) Si-Si	2.116	2.085	2.041	弱
二	(一,二) Si-B	2.404	2.363	2.318	弱
	(一,二) Si-Si	4.173	4.129	4.080	弱
	(二,三) Si-B	0.880	0.891	0.896	强
	(二,三) Si-Si	4.066	4.024	3.944	弱
三	(一,二) Si-Si	2.221	2.204	2.057	弱
	(一,二) Si-Si	4.074	4.045	3.847	弱
	(二,三) Si-B	0.666	0.649	0.864	强
	(二,三) Si-Si	3.731	3.756	3.791	强

5 结 论

通过上述分析,可获得以下的主要结论:

1. 硅中的 B 杂质原子降低了所在处的势垒,这有利于外来的阴离子在外电场的作用下贯穿 B 杂质原子所在处的势垒,B 杂质原子更易于成为腐蚀的突破点,但硅中的 P 杂质原子则反之。

2. 位于第一硅原子层中的 B 和 P 杂质原子对其近邻的第一、二硅原子层间的 Si—Si 键有削弱作用,这意味着位于第一硅原子层中的 B 和 P 杂质原子能局域地改变硅表面原有的性质,并使得硅更易于被离解。另一方面,虽然不同格位上的 B(P) 杂质原子可能会改变外电场对化学键作用的性质,但位于第一硅原子层中的 B 和 P 杂质原子却未改变外电场削弱其邻近的 Si—Si 键的作用。从这两点上看,位于第一硅原子层中的 B 和 P 杂质原子附近均可能成为腐蚀的突破点。再综合硅中的 B 和 P 杂质原子对其周围势场的影响,我们认为位于第一硅原子层中的 B 杂质原子附近成为腐蚀的突破点的可能性更大。这与 P 型硅更易于制备出发光多孔硅的实验现象是一致的。

由于篇幅所限,上述只给出当顶层吸附氢原子时的结果,当顶层吸附氟原子时亦有类似的结论。

本文作者之一(潘必才)感谢杨金龙博士和李清山博士的帮助与指教。

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [2] X. G. Zhang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1989), 1561.
- [3] L. Lehmann and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1989), 653.
- [4] G. E. W. Bauer, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4023.
- [5] S. V. Bhat *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2116.
- [6] C. H. Perry, Feng Lu and R. A. Soref, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 3117.
- [7] S. Gardelis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2118.
- [8] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**(1980), 402.
- [9] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 476.
- [10] M. I. J. Beale *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **73**(1985), 622.
- [11] C. Pickering *et al.*, *J. Phys. C*, **17**(1984), 6535.
- [12] M. I. J. Beale *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 86.
- [13] R. L. Smith, S. D. Collins, *Phys. Rev.*, **A39**(1989), 5409.
- [14] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 856.
- [15] H. Foll, *Appl. Phys.*, **A53**(1991), 8.
- [16] A. Rosen and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **62**(1975), 3039.
- [17] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, **B2**(1970), 2887.
- [18] Pan Bi-cai and Xia Shang-da (to be published); 潘必才博士论文(合肥: 中国科学技术大学, 1993), 第 22 页.

THE ROLE OF IMPURITIES OF BORON AND PHOSPHORUS ATOM IN THE PROCESS OF THE PREPARING POROUS SILICON

PAN BI-CAI XIA SHANG-DA

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

(Received 28 March 1994)

ABSTRACT

The roles of boron and phosphorus impurities laying on the surface of a silicon sample in the process of preparing porous silicon are studied by using DV-X_α method, the results show that the impurities, which are in the top-atom-layer of a silicon sample, can weaken the strengths of the Si—Si bonds near these impurities, leading to appear etch pits, on the other hand, after analyzing the changes in the potential in the region of the surface resulting from the impurities, we suggest that the possibility of occurring an etching breakpoint produced by a boron atom is larger than that by a phosphorus.

PACC: 6170J; 7390; 3120H; 3520G