

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л.Н.Александров¹⁾, П.Л.Новиков

*Институт физики полупроводников СО РАН
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 24 марта 1997 г.

Методом Монте-Карло исследован процесс образования пористого кремния на основе модели, учитывающей неоднородность распределения заряда по поверхности раздела между кремнием и электролитом, процессы диффузии, генерации и рекомбинации дырок, а также размерное квантование. Представлены структуры, полученные в рамках вычислительного эксперимента при различных уровнях легирования кристаллической подложки, температурах, концентрациях HF, плотностях анодного тока. Анализ нанопористых структур показал изменение пористости от глубины и наличие фрактальной размерности на масштабах ниже 10nm.

PACS: 61.43.-j, 68.55.Ge, 81.35.+k

Пористый кремний, полученный анодизацией в растворе HF, стал перспективным материалом для создания электронных устройств благодаря видимой люминесценции [1], чрезвычайно развитой поверхности и широким технологическим возможностям [2–4]. Он также является интересным объектом для фундаментальных исследований, поскольку фрактальная структура пористого кремния обладает рядом оптических, диффузионных, термодинамических и транспортных свойств [5], которым не найдено полного объяснения. Механизм образования пористых слоев также остается предметом споров.

Наряду с экспериментальными методами, для изучения механизма образования пористого кремния применяется компьютерное моделирование. Все используемые физические модели основаны на представлении о том, что элементарным актом, способствующим распаду кристалла при анодном травлении, является электро-химическая реакция с переносом нескольких положительных элементарных зарядов (дырок) из кристалла в электролит. Модель, в которой рассматривается диффузионный транспорт дырок на границу кремниевого анода (модель ограничения диффузией), позволяет получать структуры, визуально сходные с экспериментальными [6–11]. Качественная зависимость структуры от плотности анодного тока выявляется при включении в моделирование дрейфа дырок вблизи концов пор. Однако указанные модели не обеспечивают детального сходства структур, получаемых в вычислительном и реальном экспериментах (включая диаметр пор, среднее расстояние между ними и т.д.), а также адекватной зависимости топологических характеристик смоделированных структур от условий эксперимента.

В настоящей работе проведено численное моделирование, позволившее контролировать процесс образования пористого кремния в зависимости от уровня легирования *p*-Si, плотности анодного тока, температуры и концентрации HF. В качестве процессов, обуславливающих механизм образования пористого кремния, в модель включены диффузия и дрейф, генерация и рекомбинация дырок в кристалле, образование области пространственного заряда (ОПЗ) на концах пор и вблизи границы раздела между кристаллом и электролитом, а также

¹⁾ e-mail: aleks@ns.isp.nsc.ru

эффект размерного квантования в наночастицах. Совокупность условий определяет доминирование того или иного процесса. Моделирование проводилось как на квадратной, так и на кубической сетках. В последнем случае непосредственно вычислена фрактальная размерность полученных пористых структур.

В сильно легированном кремнии ($p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$) электрический заряд, фокусирующий линии электрического поля, концентрируется на неровностях поверхности анода. Плотность тока j распределена по поверхности анода неоднородно. Ионный заряд обеднен, но сконцентрирован преимущественно на концах пор, где j выше средней по объему. Вблизи концов пор ионы притягиваются к возвышенностям, на которых концентрация дырок повышена. Согласно [8], этот механизм обуславливает электрополировку. Особенность настоящей модели состоит в том, что для каждого носителя заряда, оказавшегося вблизи конца поры, зона притяжения дырок к неровностям поверхности кремниевого анода ограничена некоторым радиусом R_A . Благодаря этому, травление может происходить лишь на концах пор без электрополировки всей поверхности. Мы предполагаем, что на стенках пор в p^+ -Si имеется энергетический барьер, который препятствует проникновению дырок, появившихся у стенок пор в результате термической генерации, и преодолевается на концах пор, где сфокусированы линии электрического поля.

Численное моделирование процесса анодизации p^+ -Si проводилось на двумерной сетке (160×160). Каждая позиция на сетке определена как ячейка. Шаг сетки соответствует пространственному размеру флуктуации поверхностного заряда. N дырок осуществляют случайный перенос, совершая прыжки на длину свободного пробега (рис.1). Как только дырка оказывается в радиусе $R = n_p^{-3}$ от ближайшего конца пор (n_p – концентрация примеси), начинается дрейф в направлении этого конца. После достижения дыркой границы раздела в некоторой точке анализируется кривизна границы в пределах интервала L по обе стороны от этой точки. Распад происходит в наиболее резких возвышенностях на заданном интервале. Величина L соответствует R_A и зависит от концентрации HF и плотности тока как

$$L \approx A(j/c)^{1/2}, \quad (1)$$

L – число ячеек сетки, j – в мА/см^2 , c – в $\text{вес.}\%$, $A = 48 (\text{см}^2 \cdot \text{вес.}\% / \text{мА})^{1/2}$.

В слабо легированном кристалле ($p < 10^{16} \text{ см}^{-3}$) плотность пространственного заряда и напряженность электрических полей невелики. Поэтому в этих кристаллах доминирующими механизмами образования пор являются диффузия, термическая генерация и рекомбинация дырок, а в нанокристаллах – эффект размерного квантования. Размерное квантование, как известно, приводит к расширению запрещенной зоны. В результате между наночастицами и объемным материалом возникает энергетический барьер, препятствующий проникновению дырок в глубь наночастиц. Размерное квантование становится существенным на масштабах порядка 10 нм.

Компьютерное моделирование образования пор в p^- -Si проводится на двумерной (160×160) и трехмерной ($160 \times 160 \times 80$) сетках. Шаг сетки соответствует среднему межатоному расстоянию. Алгоритм отличается от описанного выше: до прыжка дырка может исчезнуть и появиться в другой точке кристалла. Вероятность этого акта $\sim \exp(-E_G/kT)$, где E_G – ширина запрещенной зоны. По достижении дыркой границы раздела в некоторой точке, анализируется окрестность кристалла вблизи нее. Если кристалл содержит сферу радиусом R_Q , то происходит распад. В противном случае дырка продолжает случайное движение.

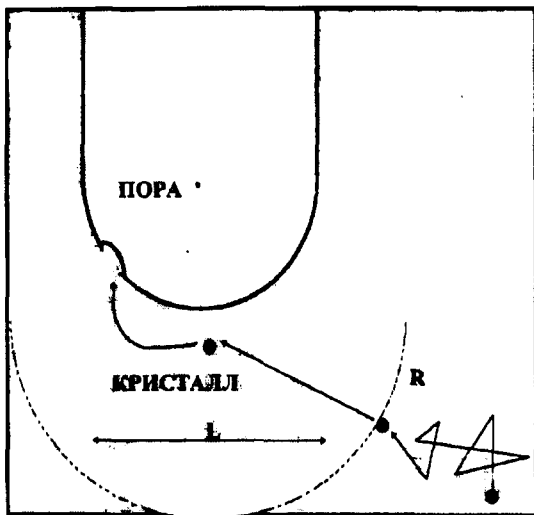


Рис.1. Схематическая иллюстрация к вычислительному алгоритму для p^+-Si

Был проведен численный анализ полученных трехмерных структур. Пористость вычислялась как функция глубины:

$$P(h) = N_{PS}(h)/N_{ij}(h), \quad (2)$$

где $N_{PS}(h)$ – число ячеек, содержащихся в порах в слое на глубине h , $N_{ij}(h)$ – полное число ячеек в этом слое.

Фрактальная размерность пористых структур вычислялась по методу "ящика с песком" [12] как

$$D(i, j, k) = 3 \log_{ijk/i^*j^*k^*} \frac{N_{PD}(i, j, k)}{N_{PD}(i^*, j^*, k^*)}, \quad (3)$$

где $N_{PD}(x, y, z)$ – число ячеек кристалла внутри параллелепипеда $x \times y \times z$ ($x \geq 1, y \geq 1, z \geq 1$) с центром в некотором узле кристалла, усредненное по всем таким узлам. Соседние величины (i, j, k) и (i^*, j^*, k^*) отличались не более чем на единицу.

На рис.2 представлена матрица изображений, полученных посредством численного моделирования на двумерной сетке (160×160) для $N = 80$. Черный цвет соответствует порам. На каждом изображении поры растут сверху вниз. Каждая строка и столбец матрицы помечены значениями эффективных параметров моделирования R и L . Видно, что диаметр пор увеличивается с ростом L , что соответствует росту плотности тока и/или уменьшению концентрации НФ. В пределах диаметра L поры непрерывны в латеральном направлении, что согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения для микро- и макропористых слоев кремния [13]. Непрерывность достигается благодаря включению в моделирование фактора R_A , так как моделирование, основанное на традиционной модели ограничения диффузией, позволяет получать только разветвленные поры [6,10]. Для $L = 4$ и $R = 0$ плотность тока достаточно велика, чтобы достигался эффект электрополировки. Рост R приводит к вытягиванию пор и увеличению расстояния между ними. При $L = 0$ и $R = 10$ и 20 направление роста практически предопределено, поскольку активная зона для каждой поры ограничена ее нижней

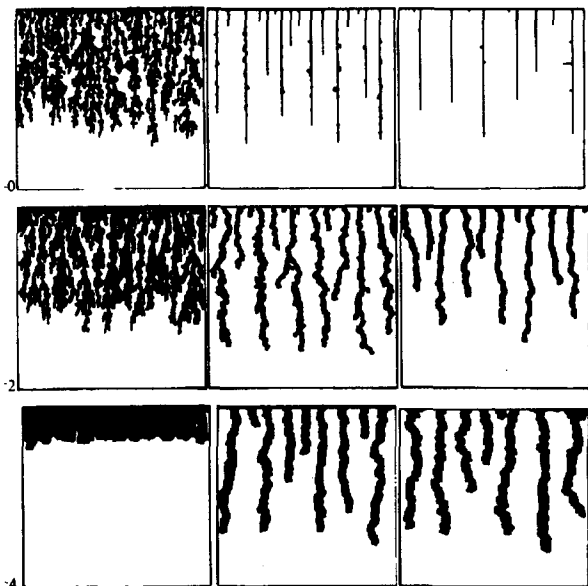


Рис.2. Матрица изображений пористой структуры, полученных при вариации параметров моделирования L и R ($N = 80$). Поры окрашены в черный цвет и растут сверху вниз

точкой. Подобные условия были реализованы Леманном и др. [14] в n -Si при использовании затравочных лунок и обратной засветки. Сравнение структур, полученных при моделировании и в эксперименте, проведено с данными ПЭМ образцов пористого кремния в экспериментах [13,15].

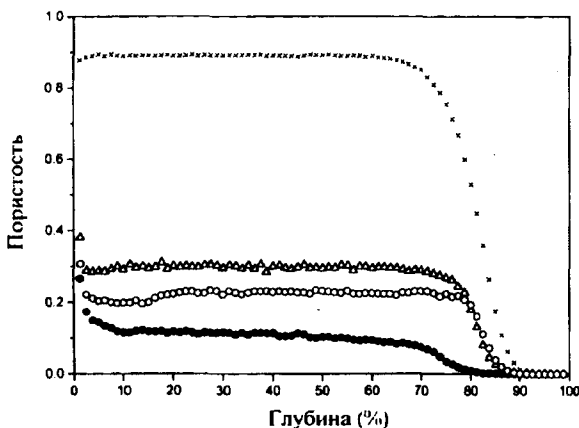


Рис.3. Зависимость пористости от глубины для структур, полученных моделированием на трехмерной сетке ($\times - R_Q = 1$, $\Delta - R_Q = 2$, $o - R_Q = 3$, $\bullet - R_Q = 4$; $G = 0.05$)

Была построена матрица сечений полученных трехмерных структур ($160 \times 160 \times 80$) по плоскостям, параллельным поверхности подложки для $N = 3000$, строкам и столбцам которой отвечают относительная глубина h/h_{max} , и вероятность генерации G . Параметр R_Q был положен равным 3 узлам решетки. Вычисления показали, что величина dP/dh уменьшается при включении в модель факторов термической генерации и рекомбинации дырок. Кривые $P(h/h_{max})$ представлены на рис.3, где h_{max} – максимальная глубина пор. Резкий наклон вблизи исходной границы связан с различием условий роста пор на начальной поверхности и на некоторой глубине. Толщина переходного слоя

между пористым и сплошным кремнием уменьшается с ростом масштаба, на котором проявляется размерное квантование при достаточно большом факторе термической генерации ($G = 0.05$). В наших исследованиях также установлено, что уменьшение G приводит к росту градиента пористости по глубине основного слоя пористого кремния.

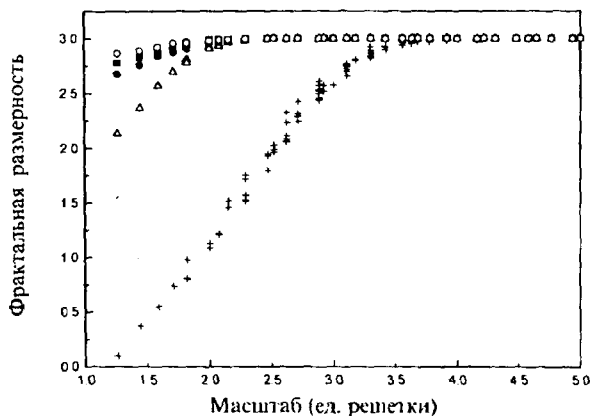


Рис. 4. Фрактальная размерность структур, полученных моделированием на трехмерной сетке, как функция размера $+ - R_Q = 1, G = 0.05$; $\Delta - R_Q = 1, G = 0.015$; $\bullet - R_Q = 2, G = 0.015$; $\circ - R_Q = 3, G = 0.05$; $\square - R_Q = 4, G = 0.05$

Фрактальная размерность вычислялась согласно уравнению (3) для кристаллических структур, полученных численным моделированием на трехмерной сетке. Зависимость фрактальной размерности от размера структуры (определенного как $\sqrt[3]{i \cdot j \cdot k}$) показана на рис. 4. Она изменяется от 0.1 до 3 в интервале размеров структур от 1.3 до 4 ячеек сетки, что соответствует реальным значениям от 0.3 до 1 нм. Не менее трех точек соответствуют каждой абсциссе $\sqrt[3]{i \cdot j \cdot k}$, величина которой может быть получена по крайней мере тремя комбинациями i, j и k . Большинство точек с одинаковыми абсциссами накладываются друг на друга, что свидетельствует об изотропности фрактальных свойств полученных структур. Эксперимент по нейтронному рассеянию [16] показал, что мезопористые структуры обладают фрактальной размерностью на размерах до 100 нм. Фрактальность нанопористых структур кремния должна проявляться на меньших размерах.

Представленная модель обеспечивает более точное описание процесса формирования пористого кремния. Она включает в себя рельефозависимый механизм травления, обуславливающий образование макропор различных диаметров и форм. В случае p -Si модель учитывает термическую генерацию и рекомбинацию дырок, а также эффект размерного квантования в нанокристаллах. Поперечные сечения структур, полученных с помощью моделирования и в эксперименте, обладают визуальным сходством. Анализ пористых структур, полученных моделированием на трехмерной сетке, показал, что пористость и ее градиент от глубины сильно зависят от масштаба размерного квантования и генерационно-рекомбинационного фактора, соответственно. Фрактальная размерность, непосредственно вычисленная для смоделированных нанопористых структур, принимает значения от 0.1 до 3 на размерах от 0.3 до 1 нм.

1. L.T.Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
2. V.Lehmann, W.Honlein, H.Reisinger et al., Thin Solid Films 276, 138 (1996).
3. S.Konaka, M.Tabe, and T.Sakai, Appl. Phys. Lett. 41, 86 (1982).
4. В.Г.Шенгуров, В.Н.Шабанов, Н.В.Гудкова, Б.Я.Ткач, Микроэлектроника 222, 19 (1993).

5. L.N.Aleksandrov and P.L.Novikov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **158**, 419 (1996).
6. R.L.Smith, S.-F.Chuang and S.D.Collins, *J.Electr. Mater.* **17**, 533 (1988).
7. Л.Н.Александров, П.Л.Новиков, *Тонкие пленки в электронике*, Москва-Йошкар-Ола: Техно-маш, 1996.
8. V.Lehmann, *Thin Solid Films* **255**, 1 (1995).
9. V.Lehmann and U.Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
10. M.I.J.Beale, N.G.Chew, M.J.Uren et al., *Appl. Phys. Lett.* **46**, 86 (1985).
11. Z.J.He, Y.P.Huang, and R.Kwor, *Thin Solid Films* **268**, 96 (1995).
12. L.Forrest and T.A.Witten, *J. Phys. A* **12**, L109 (1979).
13. C.H.Lee, C.C.Yeh, H.L.Hwang, and Klaus Y.J.Hsu, *Thin Solid Films* **276**, 147 (1996).
14. V.Lehmann, F.Hofmann, F.Müller, and U.Crüming, *Thin Solid Films* **255**, 20 (1995).
15. E. zur Mühlen, Da Chang, S.Rogashevski, and H.Nichus, *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 673 (1996).
16. B.J.Heuser, S.Spooner, G.J.Glinka et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 209 (1993).