ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 495, с. 12-15

———— ХИМИЯ ———

УДК 611.315.594

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ Si И Ge В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. А. М. Хорт^{1,*}, А. Г. Яковенко¹, А. А. Дементьева¹, Ю. В. Сыров¹, академик РАН А. С. Сигов¹

Поступило 13.03.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принято к публикации 26.10.2020 г.

Впервые показано, что различия строения электронных орбиталей атомов кремния и германия влияют на возможность формирования пористых слоев в ходе их электрохимического травления в растворах фтористоводородной кислоты и являются определяющим фактором этого процесса.

Ключевые слова: пористый кремний, пористый германий, энергия атомных орбиталей, электронное строение атома

DOI: 10.31857/S2686953520060084

Пористый кремний (ПК) преимущественно получают электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворах фтористоводородной кислоты [1-3].

В работах [4-6] нами было показано, что пористое травление Si обеспечивается ионами $(HF_2)^-$, а плоскопараллельное — F⁻. Расчет значения зарядового числа реакции Z электрохимического травления Si в зависимости от концентрации HF в растворе показал, что значение Z = 2 соответствует пористому травлению, а Z = 4 – плоскопараллельному [4]. Учитывая близость структурных параметров (размер ячейки Si равен 5.43 Å, Ge – 5.66 Å; длины связей Si-F – 1.6 Å, Ge-F - 1.7 Å [5]) и физико-химических свойств Si и Ge можно предположить, что будет наблюдаться и пористое травление Ge, аналогичное пористому травлению Si. Однако литературные данные о формирующихся пористых слоях на поверхности Ge [7, 8] свидетельствуют, что по структуре и свойствам они существенно отличаются от аналогичных слоев ПК. Наблюдаемые поры имеют более крупные радиальные размеры и более низкую плотность распределения, чем поры в ПК. Их вид аналогичен порам, которые мы наблюдали на Si при их зарождении и форми-

¹ МИРЭА — Российский технологический университет, Физико-технологический институт, Москва, Россия *E-mail: anavenko@yandex.ru ровании на дислокациях [6], и которые, по нашему представлению, не относятся к структуре ПК.

Таким образом, выявление закономерностей, препятствующих формированию пористых слоев на Ge в ходе анодного травления, аналогичных слоям ПК, позволит не только определить причину данного различия, но и подтвердить определяющую роль иона $(HF_2)^-$ в образовании ПК, обозначенную в [5].

В работе использовался монокристаллический германий марок ГЭС 0.4 (100), ГЭС 0.6 (111) (СССР) с плотностью дислокаций 1 × 10³ см⁻². Условия травления (состав травителей, время и плотность тока травления, температура и т.д.), а также контроль результатов травления были аналогичны условиям травления Si при образовании пор [4–6].

Поверхности пластин Ge, подвергнутых травлению в течение 30–60 мин, имели зеркальный блеск без признаков порообразования вне зависимости от состава травителя. Рассчитанное для Ge значение зарядового числа реакции электролитического травления Z = (3.6-3.8) близко к Z = 4, наблюдаемом при плоскопараллельном травлении Si. При этом анодное травление *n*-Ge в темноте травителями, обеспечивающими пористое травление *n*-Si, требовало значительно большей разности потенциалов, подаваемых на ячейку. Полученные результаты свидетельствуют, что вне зависимости от концентрации HF в травителе (т.е. когда преимущественно присутствуют либо



Рис. 1. Корреляционная диаграмма распределения энергетических уровней в системе (HF₂)–Si_{крист}.

ионы $(HF_2)^-$, либо F^-) в *n*-Ge наблюдается только плоскопараллельное травление.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что анодное травление *n*-Ge происходит по плоскопараллельному механизму. То есть, геометрический фактор соотношения размеров кристаллической ячейки Si и Ge, размера иона $(HF_2)^-$ и длин связей Si–F или Ge–F не является достаточным фактором, обеспечивающим пористое травление.

Скорее всего причиной установленных закономерностей могут быть различия в электронном строении атомов Si и Ge. Кремний является элементом 3-го периода, а Ge – 4-го периода Периодической системы, что может обусловливать существенные различия в их взаимодействии с ионом (HF₂)⁻.

Наиболее отчетливо это может быть проиллюстрировано корреляционными диаграммами, построенными методом молекулярных орбиталей (MMO) и представленных на рис. 1 и 2. Учитывая тот факт, что целью данной работы является фактическое получение доказательства участия иона $(HF_2)^-$ в процессе формирования ПК в ходе анодного травления, авторы ограничиваются качественным рассмотрением энергетических диаграмм получаемых на основе анализа литературных данных значений атомных орбиталей (AO) [9].

В формировании самого иона $(HF_2)^-$ участвуют 1*s*-орбитали атома водорода и 2*s*-орбитали атомов фтора, образуя электронную форму иона $(HF_2)^- [(\sigma_s^{CB})^2(\sigma_s^{Pa3P})^2(\sigma_s^{Pa3P})]$ [9]. Поэтому, в соответствии с предложенным нами механизмом образования пор в Si [4–6], между одной из четырех *sp*³-орбиталей Si, находящихся в ненасыщенном (возбужденном) состоянии, и ионом $(HF_2)^-$ за счет одной из 2*p*-орбиталей одного атома фтора,



Рис. 2. Корреляционная диаграмма распределения энергетических уровней в системе (HF₂)–Ge_{крист.}

каждая из которых содержит по 2 электрона, образуется химическая связь. Мы считаем, что в результате такого одноактного взаимодействия между атомами F и Si образуются $(\pi^{cB})^2$ - и $(\pi^{pa3p})^1$ орбитали (рис. 1). Уровень энергии электрона на π^{pasp} - выше значения энергии σ^{pasp} -орбитали иона $(HF_2)^-$ [9]. Тем самым, электрон с $\pi^{\text{разр}}$ -орбитали (HF₂)-Si должен перейти на орбиталь σ^{разр} собственно иона (HF₂)⁻ (рис. 1). Конфигурации (HF₂)-Si_{крист.} соответствует электронная форма $(\sigma_{\rm s}^{\rm {\tiny CB}})^2 (\pi^{\rm {\tiny CB}})^2 (\sigma_{\rm s}^{\rm {\tiny HeCB}})^2 (\pi_{\rm y}^{\rm {\tiny HeCB3}})^2 (\pi_{\rm x}^{\rm {\tiny HeCB33}})^2 (\sigma_{\rm s}^{\rm {\tiny pa3p}})^1$ [9], а фрагменту (HF₂) $- (\sigma_s^{_{CB}})^2 (\pi^{_{CB}})^2 (\sigma_s^{_{HeCB}})^1$, порядок связи будет равен 0.5, и, следовательно, остается устойчивой и схема связи фрагмента (HF₂)-Si_{крист}.

В отличие от *c*-Si у *c*-Ge в образовании связей с (HF₂)⁻ участвуют электроны 4-го и 3-го периодов. Принципиальным различием в строении атомов Si и Ge является наличие у Ge полностью заполненных 3*d*-орбиталей, свободных у Si. Энергия 3*d*-орбиталей атомов Ge, находящихся в изолированном состоянии, должна быть выше энергии орбитали $\sigma^{\text{разр}}$ иона (HF₂)⁻ [9]. С учетом снятия пятикратного вырождения 3d-орбиталей Ge вследствие влияния тетраэдрического поля атомов, окружающих выбранный атом Ge в решетке, и заменой пяти 3*d*-орбиталей на два и три подуровня [9] часть электронов гарантированно будет обладать энергией большей, чем энергии σ^{разр}-орбитали иона (HF₂)⁻. В этом случае электроны с $\pi^{\text{разр}}$ -орбитали (1 электрон) и один электрон с образовавшихся двух 3*d*-подуровней должны перейти на $\sigma^{\text{разр}}$ -орбиталь иона (HF₂)⁻ (рис. 2). Конфигурации фрагмента (HF₂)–Ge_{крист.} соответствует электронная форма: $(\sigma_s^{\text{св}})^2(\pi^{\text{св}})^2(\sigma_s^{\text{несвяз}})^2$ $(\pi_y^{\text{несвяз}})^2(\pi_x^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{несвяз}})^2(\pi_{\text{de}}^{\text{разр}})^2$ и, следовательно, фрагмент (HF₂) существовать не может, так как порядок связи в (HF₂) равен 0, и он должен распасться на HF и F–Ge. В этом случае *Z* электрохимической реакции анодного растворения Ge должна быть приблизительно равна 4, так как в данном случае травящим ионом оказывается не ион (HF₂)⁻ а ион F⁻, образующийся в результате распада иона (HF₂)⁻, осуществляющий плоскопараллельное, а не пористое травление.

Таким образом, на основе экспериментальных данных и теоретических обоснований показано, что пористый германий не может быть получен методами, аналогичными методам получения пористого кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Canham L. editor. Handbook of porous silicon / Switzerland: Springer Int. Publ., 2014. 1024 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6
- Lehman V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Mater. Sci. Eng., B. 2000. V. 69–70.

№ 11–12. P. 11–22.

https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X

- Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and application of porous silicon // Mater. Sci. Eng.: R. 2002. V. 39. P. 93–141. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00090-6
- Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Швец В.И. Формирование нанопор в процессе электролитического травления кремния в растворах фтористоводородной кислоты// Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 815–822. https://doi.org/10.7868/S0002337X15080011
- 5. Абрамова Е.Н., Гвелесиани А.А., Хорт А.М., Яковенко А.Г. Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на образование нанопор в кремнии в ходе электролитического травления // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 11. С. 1574–1578. https://doi.org/10.7868/S0044457X14110026
- Абрамова Е.Н., Хорт А.М., Яковенко А.Г., Прохоров Д.И., Швец В.И. Образование и рост зародышей пор в *n*-Si при его электрохимическом травлении// ДАН. 2017. Т. 473. № 4. С. 431–434. https://doi.org/10.7868/S0869565217040090
- Flamand G., Poortmans J., Dessein R. Formation of porous Ge using HF-based electrolytes // Phys. Stat. Sol. (c). 2005. № 9. P. 3243–3247. https://doi.org/10.1002/pssc.200461130
- Степанов А.Л., Воробьев В.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н. Создание пористых слоев германия имплантацией ионами серебра // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 8. С. 84–92. https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.08.45971.16808
- 9. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / М.: Высшая школа, 1988. 586 с.

THE DECISIVE ROLE OF ENERGY LEVEL OF SI AND Ge IN THE PROCESS OF PORE FORMATION DURING ELECTROCHEMICAL ETCHING IN SOLUTION OF HYDROFLUORIC ACID

A. M. Khort^{*a*,#}, A. G. Yakovenko^{*a*}, A. A. Dementeva^{*a*}, Yu. V. Syrov^{*a*}, and Academician of the RAS A. S. Sigov^{*a*}

> ^a Russian Technology University, Moscow, Russian Federation [#]E-mail: anavenko@vandex.ru

It has been shown that differences in the structure of electronic orbital of silicon and germanium atoms influence the possibility of the formation of porous layers during their electrochemical etching in solutions of hydrofluoric acid.

Keywords: porous silicon, porous germanium, atomic orbital energy, the electron structure of atoms