

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК _____

ГУРБО
Александра Дмитриевна

**КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
НА СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ
ЭЛЕКТРОННОГО ТИПА ПРОВОДИМОСТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук

по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»

Научный руководитель

Бондаренко В.П.
канд. техн. наук, доцент

Минск 2020

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических и химических свойств пористого кремния представляет большой интерес. Дело в том, что уникальные свойства пористого кремния в совокупности с простотой управления параметрами пористой структуры обеспечивают широкие перспективы его практического использования в оптоэлектронике и фотонике, сенсорных системах, биотехнологии и медицине. Существуют перспективы применения пористого кремния для создания светодиодов, оптопар, газовых сенсоров и других приборов микроэлектроники и оптоэлектроники.

В связи с этим возникает необходимость целенаправленного управления параметрами пористого кремния. В настоящее время опубликовано большое количество исследований, посвященных формированию пористого кремния и изучению его свойств. Несмотря на это остаются нерешенными вопросы, связанные с процессом получения пористого кремния с заданными и воспроизводимыми свойствами. Поэтому задача формирования пористого кремния с заданными параметрами остается актуальной до сих пор. Особенно важными как с научной, так и с практической точек зрения представляются вопросы получения пористого кремния с пористостью менее 30% и диаметрами пор 20-50 нм. Формированию такого материала препятствуют процессы вторичного химического травления кремниевого остова пористого кремния, протекающие параллельно с процессами электрохимического травления.

Научная идея настоящей диссертации заключается в уменьшении температуры электролита (от комнатной до 0°C) для замедления вторичных химических реакций травления остова пористого кремния и определения влияния температуры электролита на кинетику роста, структурные параметры, состав и оптические свойства пористого кремния. Полученные результаты необходимы для разработки феноменологической модели формирования пористого кремния, учитывающей особенности протекания химических и электрохимических процессов растворения кремния, и определения режимов получения пористого кремния с пористостью менее 30% и диаметрами пор 20-50 нм.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными исследованиями университета. Результаты диссертационного исследования были использованы при проведении ГБЦ 19-3141

«Влияние температуры электролита на кинетику формирования, структуру и оптические свойства пористого кремния».

Цель и задачи исследования. Целью настоящей диссертации является исследование влияния температуры электролита при электрохимическом анодировании на кинетику формирования, структуру, состав и оптические свойства пористого кремния.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– провести анализ современного состояния исследований, посвященных формированию, свойствам и применению пористого кремния;

– исследовать кинетику роста слоев пористого кремния при комнатной температуре электролита;

– исследовать кинетику роста слоев пористого кремния при пониженной температуре электролита;

– исследовать влияние температуры электролита на структуру, состав и оптические свойства слоев пористого кремния;

– разработать математическую и феноменологическую модели формирования слоев пористого кремния.

Объектом исследования являются слои пористого кремния, формируемые методом электрохимического анодирования монокристаллических кремниевых подложек электронного типа проводимости.

Предметом исследования являются макроскопические (толщина и пористость) и микроскопические (размеры и плотность пор) параметры слоев пористого кремния, их состав и оптические свойства в зависимости от температуры электролита при электрохимическом анодировании

Новизна полученных результатов заключается в выявлении ранее неизвестных особенностей влияния температуры электролита (от 0°C до комнатной) на кинетику роста, структурные параметры, состав и оптические свойства пористого кремния.

Актуальность магистерской диссертации заключается в определении режимов получения слоев пористого кремния с пористостью менее 30% и диаметрами пор 20-50 нм, необходимых для создания буферных пористых слоев для гетероэпитаксии пленок сложных полупроводниковых соединений на кремниевых подложках.

Положение, выносимое на защиту. Толщина и пористость пористого кремния, получаемого электрохимическим анодированием монокристаллического

кремния в водно-спиртовых электролитах фтористоводородной кислоты зависят не только от электрических режимов анодирования, но и от температуры электролита, что связано с тем, что процесс растворения кремния является результатом протекания двух сопряженных реакций: первичной реакции электрохимического растворения, скорость протекания которой не зависит от температуры, и вторичных химических реакций растворения, скорости протекания которых зависят от температуры, причем роль вторичных химических реакций возрастает при низких плотностях анодного тока менее 10 mA/cm^2 , что препятствует получению пористого кремния с низкой пористостью (менее 30%) и малыми диаметрами пор (20-50 нм) при комнатной температуре электролита из-за химического растворения остова пористого кремния.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на 55-й научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов БГУИР, 2019, на конференции «Advanced materials and technologies», 2018 и 2019, на конференции «Материалы и структуры современной электроники», 2018.

Опубликованность результатов исследования. Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 4 опубликованных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 36 наименований. Общий объем составляет 79 страниц. Работа содержит 38 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **общей характеристике работы** сформулированы цель магистерской диссертации и задачи, которые необходимо решить для достижения цели, представлены объект и предмет исследований, новизна результатов и положение, выносимое на защиту.

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблем формирования пористого кремния методом электрохимического анодирования, перспективы применения пористого кремния в устройствах микро- и наноэлектроники, медицины и других. Дано обоснование актуальности темы диссертации. Сформулирована научная идея исследования.

В **первой главе** приведены основные этапы исследований пористого кремния, рассмотрены известные способы получения пористого кремния,

рассмотрены основные свойства пористого кремния, его структурные особенности и закономерности, позволяющие получать пористые слои с заданными параметрами при электрохимической анодной обработке, показаны области применения пористого кремния, определены нерешенные вопросы.

Показано, что пористый кремний является перспективным материалом для создания устройств микроэлектроники, оптоэлектроники и микросистемной техники. Широкий спектр применения пористого кремния обусловлен многообразием свойств получаемых пористых слоев, зависящих от диаметра пор, величины пористости, структуры и толщины пористого слоя, фазового состава на внутренней поверхности пор.

Особый интерес проявляется к использованию пористого кремния в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии сложных полупроводниковых соединений, в частности нитрида галлия, на кремниевые подложки. Для обеспечения благоприятного влияния буферного слоя пористого кремния на параметры гетероэпитаксиальных слоев необходимы многослойные пористые структуры, состоящие из верхнего поверхностного слоя с низкой пористостью (менее 30%) и малыми размерами пор (20-50 нм) и второго слоя с высокой пористостью. Режимы получения высокопористых слоев найдены уже давно (в конце прошлого столетия), а вот как изготавливать низкопористые слои с воспроизводимыми параметрами до настоящего времени не удалось определить. Одной из возможных причин, затрудняющих получение низкопористых слоев, являются вторичные реакции химического травления, отрицательное влияние которых на структурные параметры пористого кремния возрастает при электрохимическом травлении при низких плотностях анодного тока, необходимых для снижения пористости при анодировании при комнатной температуре. Идея настоящего исследования состоит в выяснении возможности управления пористостью слоев пористого кремния при анодировании в охлажденных электролитах. Такой прием анодирования при пониженных температурах электролита уже успешно используется для получения толстых образцов пористого анодного оксида алюминия. Анодирование кремния при пониженных температурах электролита на основе фтористоводородной кислоты изучалось более 40 лет назад только в нескольких работах и до сих пор остается практически неизученным процессом и на решение этого вопроса и направлены исследования настоящей диссертации.

Во **второй главе** представлена методика проведения экспериментов, описано оборудование, использованное для формирования и исследования свойств пористых слоев, сформированных на монокристаллах кремния.

Для проведения экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости, легированные сурьмой, с удельным сопротивлением 0,010 – 0,015 Ом·см, имеющие кристаллографическую ориентацию (100). Электрохимическое анодирование пластин проводилось в гальваностатическом режиме в электрохимической ячейке, изготовленной из фторопласта. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат *Metrohm Autolab PGSTAT 302N*. Электролит для анодирования состоял из одной объемной части концентрированной (45%) фтористоводородной кислоты (*HF*), трех частей деионизованной воды и одной части изопропилового спирта. Толщина слоев пористого кремния определялась с помощью оптического микроскопа МИИ-4 на сколах образцов. Пористость слоев определялась расчетным методом путем оценки потери образцами их массы в результате анодирования. Для изучения морфологии и текстуры пористого кремния использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Сканирующий электронный микроскоп *Hitachi S4800* позволяет получать информацию о морфологии поверхности и структуре сколов образцов.

В третьей главе представлены результаты исследований кинетики формирования слоев пористого кремния. Установлены зависимости толщины пористого кремния от времени анодирования при анодной обработке монокристаллического кремния в электролите на основе плавиковой кислоты при плотностях анодного тока от 10 до 30 мА/см². Показано, что при фиксированном значении времени анодирования при увеличении плотности тока анодирования увеличивается толщина пористого кремния. Показана зависимость скорости роста пористого кремния от времени анодирования, плотности анодного тока. По полученным экспериментальным зависимостям построена математическая модель кинетики роста пористого кремния. Экспериментально получена зависимость пористости от плотности тока анодирования, при которой пористость уменьшается до плотности тока приблизительно равной 20 мА/см², а далее линейно возрастает. Предполагается, что линейный рост продолжается до критической плотности тока. По экспериментальным данным рассчитана эффективная валентность растворения кремния при формировании пористого кремния. Установлены существенные различия кинетики роста пористого кремния в охлажденном электролите и при комнатной температуре.

Толщина пористых слоев, полученных в охлажденном растворе электролита, почти вдвое превышает толщину пористого кремния, сформированного при комнатной температуре. Из этого следует, что скорость роста пористого кремния

различна для образцов, сформированных при разной температуре электролита. Скорость роста возрастает с увеличением плотности анодного тока при любом значении температуры электролита. Рост пористого кремния в охлажденном растворе происходит быстрее. Получение слоев пористого кремния в охлажденном растворе электролита позволяет изменить форму зависимости пористости от плотности анодного тока. При плотности тока менее 10 mA/cm^2 слои пористого кремния, сформированные в охлажденном растворе, обладают низкой пористостью (менее 30%).

В четвертой главе изучено влияние параметров анодирования на структурные свойства, состав и оптические свойства пористого кремния. Установлено, что форма и диаметр каналов пор зависят от температуры электролита и плотности тока анодирования. Исследованы зависимости поверхностных свойств пористого кремния от температуры электролита. Установлено влияние температуры электролита и плотности тока анодирования на морфологию поверхности пористого кремния. Рассмотрена феноменологическая модель формирования пористого кремния. При комнатной температуре наряду с электрохимическим процессом протекают химические реакции. Возникновение химических реакций происходит на определенном этапе электрохимического травления, когда скелет пористого кремния становится достаточно хрупким. Это приводит к растравливанию стенок пористого кремния вглубь и в стороны. При отсутствии химических процессов травление кремния происходит только вглубь поры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации исследованы особенности формирования слоев пористого кремния методом электрохимического анодирования при различных температурах электролита монокристаллов кремния электронного типа проводимости, изучены и проанализированы их свойства.

Получены слои пористого кремния методом электрохимического анодирования на монокристаллах кремния электронного типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Рассмотрены зависимости параметров полученных слоев от длительности анодирования и плотности анодного тока. По полученным экспериментальным данным построена математическая модель кинетики формирования пористого кремния.

Исследованы особенности кинетики роста пористого кремния при анодной обработке при комнатной температуре и в охлажденном растворе электролита. Установлены существенные различия в кинетике роста и структуре слоев пористого кремния, сформированного при комнатной температуре, и слоев пористого кремния, сформированных в охлажденном растворе электролита. Различны форма, диаметр, степень ветвления пор. Толщина слоев, полученных в охлажденном растворе, почти вдвое больше толщины слоев, полученных при комнатной температуре.

Изучены состав и оптические свойства пористого кремния, сформированного при различной температуре электролита.

Полученные результаты позволили оценить влияние температуры электролита на основе фтористоводородной кислоты на свойства пористого кремния и рассмотреть механизм растворения кремния при электрохимическом анодировании.

Для более полного представления о механизмах формирования пористого кремния на монокристаллах кремния электронного типа проводимости необходимо провести эксперименты для плотностей токов, выходящих за пределы рассмотренного диапазона, для кремниевых подложек р-типа проводимости и другой ориентации.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Гурбо А.Д., Клименко А.В., Бондаренко В.П. Формирование слоев пористого кремния на сильнолегированных монокристаллах кремния дырочного типа проводимости, Доклады БГУИР, 2019, №6 (124), с.31.
2. Гурбо А. Д., Бондаренко В. П. Формирование мезопористого кремния в охлажденном электролите // Материалы конференции «Материалы и структуры современной электроники», БГУ, 2018, с. 231.
3. A. Hurbo, A. Klimenka, V. Bondarenko. Formation and structure of porous silicon fabricated by electrochemical anodization of highly doped monocrystalline silicon. Abstracts of International Conference «Advanced materials and technologies», 2018, Palanga, Lithuania, P. 53.
4. A. Hurbo, V. Bondarenko. Formation of porous silicon in the cooled electrolytes. Abstracts of International Conference «Advanced materials and technologies», 2019, Palanga, Lithuania, P. 46.