

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 544.6

РОЦИН
Леонид Юрьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С
РАЗВИТОЙ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ИЗУЧЕНИЕ
ЕГО СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ

магистерской диссертации на соискание степени магистра
технических наук

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

Научный руководитель
к.т.н., зам. проректора по научной
работе БГУИР
БОНДАРЕНКО Анна Витальевна

Минск 2017

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Бондаренко Анна Витальевна,
кандидат технических наук, заместитель проректора по научной работе учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Власова Галина Александровна,
кандидат технических наук, доцент кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «26» июня 2017 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-92, e-mail: kafei@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время всё большую актуальность приобретают исследования в области наноструктурированных материалов, обладающих комплексом уникальных свойств. Одним из них является пористый кремний (ПК), имеющий развитую наноструктуру, благодаря чему способен демонстрировать необычные физические и химические свойства.

По существу, ПК представляет собой материал, пронизанный порами, диаметр которых может варьироваться от единиц нанометров до нескольких десятков нанометров. Развитая пористая структура этого материала и наличие в нём наноразмерных кремниевых кристаллитов в значительной степени меняет его свойства по сравнению с монокристаллическим кремнием. ПК может демонстрировать фото- и электролюминесценцию, является биосовместимым и биodeградируемым материалом; способность пористого кремния при определенных условиях обеспечивать каталитическое поддержание окислительных реакций, приводящих к горению и даже взрыву находящихся в порах реагентов, позволяет рассматривать его в качестве компонента перспективного высокоэнергетического топлива.

Все это позволяет и открывает перспективы применения ПК в устройствах микро- и нанoeлектромеханических систем, медицины и многих других. Более выраженному проявлению многих свойств ПК способствует увеличение площади его внутренней поверхности. Наиболее простым методом формирования ПК, который обеспечивает возможность контролируемого управления его структурными свойствами, является анодное травление монокристаллического кремния. Несмотря на то, что с момента открытия ПК проведено огромное количество работ по изучению особенностей его формирования и свойств, к настоящему времени систематических комплексных исследований по получению ПК с развитой поверхностью в литературе не представлено.

Таким образом, рассмотрение вопросов формирования и изучения свойств ПК, а также влияние условий его изготовления на площадь внутренней поверхности является актуальным.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации

Такой наноструктурированный материал, как пористый кремний, является достаточно изученным на сегодняшний день. Однако, многочисленные параметры, которыми без труда можно управлять, сильно влияют на формирование его развитой внутренней поверхности, и как следствие, ПК неизбежно демонстрирует необычное многообразие оптических, электрических, механических характеристик. В этом плане пористый слой кремния все ещё предоставляет обширную область для исследований.

Многообразие свойств, которыми обладает ПК и их воспроизводимость, что является крайне важным, а также простота в изготовлении и относительная дешевизна при производстве, демонстрирует фото- и электролюминесценцию, является биосовместимым и биodeградируемым материалом. Всё это позволяет задуматься о применении ПК в самых различных областях. Например, для создания толстых диэлектрических пленок, изолирующей основы для структур «кремний на изоляторе», буферных слоев, выращивания наноразмерных структур, создания светоизлучающих приборов, световодов, различных датчиков, микродвигателей, использование в фотодинамической терапии.

Из этого следует вывод о том, что изучение структуры ПК с развитой внутренней поверхностью является актуальным направлением современной нанотехнологии.

Степень разработанности проблемы

В исследовании закономерностей формирования пористого слоя и его физических и химических свойств, можно выделить работы авторов В. Ю. Тимошенко, а также В.В. Трегулов.

Среди работ, исследующих свойства горения нанопористого кремния, заполненного твердотельным окислителем, с целью его использования в качестве источника энергии для механического движения, можно выделить авторов: А.В. Долбик, А.Ю. Зубов, С.Н. Крисевич, А.С. Сычевич, А.В. Короткевич, С.К. Лазарук, В.А. Лабунов.

Из-за различной структуры и химического состава типы por-Si сильно различаются по физико-химическим свойствам, таким как химическая и электрохимическая активность в окислительно-восстановительных реакциях, адсорбционные свойства, теплопроводность, коэффициент преломления света и др. В электрофизических свойства семейства por-Si также есть

различия — удельное сопротивление, ширина запрещенной зоны, свойства переходов por-Si/металл , por-Si/Si и многие др.

В следствии этого, закономерностей формирования пористого слоя с развитой внутренней поверхностью и исследование морфологии пор пористого кремния, которое неизбежно приводит к многообразию оптических, электрических, механических характеристик пористого материала, даже с учётом многообразия различных исследований в области наноструктурированных пористых плёнок, недостаточно. Также нет полной информации о закономерностях формирования ПК в широком диапазоне режимов, регулируя основные параметры влияющие на структуру и свойства пористого слоя. Предложенное исследование направлено на решение данного вопроса.

Цель и задачи исследования

Установление закономерностей электрохимического травления монокристаллического кремния в растворах, содержащих фтористоводородную кислоту, и изучение свойств полученных при этом структур для разработки методики формирования пористого кремния с развитой внутренней поверхностью.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- провести анализ современного состояния исследований по формированию, свойствам и применению ПК;
- исследовать закономерности электрохимического травления монокристаллического кремния в растворах HF для формирования ПК;
- изучить структуру ПК с применением методов растровой электронной микроскопии, химической и физической сорбции;
- изучить оптические свойства ПК, исследовать возможность протекания быстрых экзотермических реакций в нем;
- разработать рекомендации по практическому применению полученного ПК.

Объектом исследования является наноструктурированный кремний, а именно ПК формируемый методом анодного травления монокристаллического кремния.

Предметом исследований являются свойства ПК и закономерности изменения этих свойств в зависимости от условий его формирования.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй

ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты отечественных и зарубежных исследований по формированию и изучению особенностей формирования ПК, а также

Для получения экспериментальных образцов ПК был применён метод электрохимического травления пластины кремния в электролитической ячейке.

Информационная база для анализа исследований сформирована на основе статистических данных, полученная методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, химической и физической сорбции, рамановской спектроскопии, спектров поглощения, спектров фотолюминесценции.

Научная новизна диссертационной работы заключается в исследовании режимов формирования пористого кремния, регулируя плотности тока и время травления, изучение физических и химических свойств полученных структур.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. электрохимическое анодное травление слабо легированного монокристаллического кремния дырочного типа проводимости в течение 15 и 30 мин при плотности тока 20 - 80 мА/см² в электролите составом HF (45%) и C₂H₅OH, смешанных в объёмном соотношении 3:1, приводит к формированию слоёв пористого кремния со структурой типа "губка", для которого характерна пористость 50-75%, толщина, варьируемая в пределах от 18,7 до 96,8 мкм, и средний диаметр пор 2-15 нм;

2. коэффициент зеркального отражения пористого кремния на длине волны падающего излучения 200 - 400 нм понижается при увеличении времени и плотности тока электрохимического анодирования, что обусловлено ростом толщины пористого слоя и его пористости; рамановский спектр пористого кремния характеризуется наличием широкой полосы малой интенсивности в области от 600 до 1000 см⁻¹, которая свидетельствует о частичном окислении кремниевых нанокристаллитов; уменьшение толщины и увеличение пористости пористого кремния приводит к возникновению в нем эффекта фотолюминесценции в области 600 - 900 нм при длине волны возбуждающего излучения 350 нм.

3. при давлении кислорода выше 15–20 бар его влияние на интенсивность процесса горения пористого кремния приобретает существенное значение, при этом средняя скорость распространения фронта горения вдоль пластины со слоем пористого кремния составляет 0.2 м/с, а после прохождения начальной волны горения с температурой до 3480 К от границ пластины к его продольной оси происходит распространение вторичных фронтов.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней предложены режимы формирования ПК, из которых следует, что на поверхности кремния образуется структура, благодаря которой сформированные плёнки ПК демонстрируют наилучшие показатели фотолюминесценции и горения пористого слоя.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что уникальные свойства, которые демонстрирует ПК с развитой внутренней поверхностью, приготовленный при данных режимах формирования, может найти своё применение при разработке различных перспективных приборов использующие такое его свойство как люминесценцию. Также можно выделить горение пористого слоя при определённых условиях, что также можно использовать. Например, для разработки микродвигателей, для микроспутников.

Апробация результатов диссертации. Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были доложены на 53-й научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов БГУИР, 2017.

Отдельные положения диссертации, в частности методика формирования пористых плёнок и выявленные свойства сформированных структур при режимах, описанных в диссертации, используются в курсах лекций по дисциплинам «Гибридные наноструктуры» и «Наноструктуры и технология их формирования».

Публикации. Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 3 опубликованных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырёх глав, заключения и списка

использованных источников, включающего 55 наименований. Общий объем диссертации составляет 76 страницы. Работа содержит 36 рисунков.

Личный вклад автора

Во время работы над диссертацией соискателем были исследованы структуры ПК с развитой внутренней поверхностью, по результатам анализа РЭМ – фотографий, построены диаграммы распределения пор по их диаметрам. Проведён анализ данных адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости. Исследования оптических свойств ПК: спектры отражения, рамановские спектры, фотолюминесценция. Рассмотрен процесс горения слоя ПК в кислородной среде.

Разработка режимов получения пористого кремния с развитой внутренней поверхностью методом анодного травления кремния проводилась совместно с научным руководителем кандидатом технических наук А.В. Бондаренко. Также она принимала участие в анализе свойств сформированных структур и в написании докладов и конференции.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы формирования пористого кремния с развитой внутренней поверхностью, влияние условий его изготовления на площадь внутренней поверхности, перспективы применения ПК в устройствах микро- и нанoeлектромеханических систем, медицины и многих других. Определены основные направления исследований, а также даётся обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** приведён анализ современного состояния исследований пористого кремния с развитой внутренней поверхностью. Рассматриваются метод формирования ПК, а также выдвигаемые теории, объясняющие процесс образования пористой плёнки. Показаны наиболее распространённые методы исследования пористой структуры и свойств, а также результаты опубликованные в настоящее время. Представлены области

применения ПК, существующие и перспективные устройства, использующие в своей основе уникальные свойства ПК.

Во второй главе приведено описание методики анодного травления пластины слаболегированного монокристаллического кремния. Приведены описание методик исследования сформированных структур. Кроме того описано оборудование используемое для формирования и исследования пористых плёнок.

В третьей главе представлены результаты электрохимического травления слаболегированных пластин кремния, а также результаты проведённых исследований. Описываются основные закономерности формирования пористых плёнок электрохимическим методом, влияние параметров на структуру поверхности и морфологию пор, в зависимости от выбранного режима.

В четвертой главе представлены результаты исследуемых свойств полученного ПК. Рассматриваются оптические свойства пористого слоя – это спектры отражения ПК, рамановские спектры, эффект фотолюминесценции, а также в этой главе рассмотрен процесс горения пористого кремния в кислородной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пористый кремний (*por-Si* или ПК) - это семейство пористых материалов на основе кремния, различающихся по размерам, морфологии пор, пористости, удельной площади поверхности. В силу увеличивающегося вклада поверхности в свойства материала при его диспергировании пористый кремний различается еще и по химическому составу, так как поверхность кремния насыщена различными функциональными группами.

Вследствие различной структуры и химического состава различные типы *por-Si* сильно различаются по физико-химическим свойствам, таким как химическая и электрохимическая активность в окислительно-восстановительных реакциях, адсорбционные свойства, теплопроводность, коэффициент преломления света и др. Электрофизические свойства семейства *por-Si* также сильно различаются. Это — удельное сопротивление, ширина запрещенной зоны, свойства переходов *por-Si/металл*, *por-Si/Si* и многие др.

Таким образом, изучение закономерностей формирования пористого слоя с сильно развитой внутренней поверхностью на монокристаллическом кремнии, сформированного методом анодного электрохимического травления во фторопластовой ячейке, а также исследование морфологии пор

пористого кремния, которое приводит к многообразию оптических, электрических, механических характеристик пористого материала. Позволяет применить его, к примеру, для создания толстых диэлектрических плёнок, изолирующей основы для структур «кремний на изоляторе», буферные слои, выращивание наноразмерных структур, создание светоизлучающих приборов, создание световодов, создание различных датчиков, использование в фотодинамической терапии. В следствии этого можно сделать вывод, о том, что изучение структуры пористого кремния с развитой внутренней поверхностью и его свойств в целом, является актуальным направлением современной нанотехнологии.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Рощин, Л. Ю. Формирование пористого кремния с развитой внутренней поверхностью и изучение его свойств / А.В. Бондаренко, Л.Ю. Рощин // тезисы 53-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, – Минск: БГУИР, 2017. – в печати.

Рощин, Л.Ю. Декорирование кремниевых структур методом химического осаждения меди на пористый кремний / А.В. Бондаренко, Л.Ю. Рощин // Доклады БГУИР. – 2017. Минск – в печати.

Миронов, В. Н. О динамике и температуре горения тонкого слоя пористого кремния в кислородной среде / В. Н. Миронов, О. Г. Пенязьков, К. Н. Каспаров, Е. А. Баранышин, И. А. Иванов, Е. А. Вязова, К. И. Делендик, Л. Ю. Рощин // «Инженерно-физический журнал» - 2017. Минск – в печати.