

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
Информатики и радиоэлектроники

УДК 544,65

Шилович
Станислав Андреевич

Формирование и свойства многослойных структур мезопористого кремния

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Научный руководитель

Бондаренко Виталий Парфирович

кандидат технических наук, доцент

Минск 2018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым материалам, содержащим наноразмерные структурные элементы, наличие которых существенно изменяет свойства объемных материалов. Одним из наноструктурированных материалов с уникальными свойствами является пористый кремний.

Впервые пористый кремний был получен в середине 1950-х годов сотрудником американской фирмы Bell Laboratory Артуром Улиром в ходе исследования процессов анодной электрохимической полировки пластин монокристаллического кремния в электролитах на основе растворов плавиковой кислоты. Было обнаружено, что при определенных режимах обработки кремниевых пластин вместо ожидаемой электрополировки на их поверхности образуются цветные пористые пленки. Однако длительное время пленки пористого кремния не изучались.

В начале 70-х годов прошлого века начались исследования пористого кремния для формирования на его основе диэлектрической изолирующих областей кремниевых интегральных микросхем.

В 1990 году английский ученый Л. Кэнхэм обнаружил эффективную фотолюминесценцию пористого кремния при комнатной температуре в видимой области спектра. Это открытие вызвало значительный интерес к изучению свойств пористого кремния.

Основным препятствием для широкого применения пористого кремния в производстве различных приборов является нестабильность его оптических и электрофизических характеристик, что объясняется очень большой поверхностью пористого кремния. В то же время пористый кремний обладает рядом уникальных свойств, что делает этот материал перспективным для применения. В настоящее время исследуются возможности изготовления на основе пористого кремния светоизлучающих структур, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, химических датчиков, оптических фильтров и других приборов.

Особые надежды на применение пористого кремния в оптике связаны с возможностью изготовления на его основе многослойных пористых структур, состоящих из чередующихся тонких слоев с различной пористостью и толщиной. Такие многослойные структуры перспективны для создания оптических фильтров, спектральные характеристики которых можно изменять путем изменения структурных параметров пористых слоев.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации. Для решения некоторых задач создания оптических и сенсорных устройств нет необходимости использовать материалы с идеальной кристаллической структурой. Тут в качестве альтернативы монокристаллическому кремнию на помощь может прийти пористый кремний. Он является относительно дешевым материалом и имеет пористую структуру, параметрами которой можно управлять, изменяя режимы формирования пористого кремния. Существует много областей применения пористого кремния и появляются новые разработки. В частности, многослойные структуры на основе мезопористого кремния могут быть с успехом использованы для создания оптических фильтров, светоизлучающих приборов и различных датчиков. Поэтому исследования в области формирования пористого кремния и создания многослойных структур на его основе являются актуальными.

Степень разработанности проблемы. Пористый кремний является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники. Его свойства на протяжении последнего десятилетия активно исследуются более чем в 40 странах мира, а объем научных публикаций достигает 500 статей в год. На крупных международных конференциях обсуждаются и уникальные свойства этого материала, и возможности его применения в приборах различного назначения.

Цель и задачи исследования. Исследование влияния режимов электрохимического анодирования сильнолегированных монокристаллов кремния электронного типа проводимости на формирование мезопористого кремния и многослойных структур на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ современного состояния исследований по разработке многослойных структур на основе пористого кремния.
2. Выбрать методики изготовления и изучения пористого кремния и структур на его основе.
3. Получить зависимости толщины, скорости роста и пористости тонких слоев мезопористого кремния от плотности анодного тока.
4. Изготовить многослойные структуры на основе мезопористого кремния.
5. Изучить оптические характеристики полученных многослойных структур.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются слои пористого кремния и многослойные структуры на их основе, формируемые методом электрохимического анодирования. Предметом исследования являются макроскопические, микроскопические и оптические характеристики слоев пористого кремния и многослойных структур в зависимости от режимов электрохимического анодирования.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Информационная база исследования была сформирована на основе экспериментальных исследований и теоретических расчетов.

Основные положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Зависимости толщины, скорости роста и пористости слоев пористого кремния толщиной до 5 мкм от плотности анодного тока при электрохимическом анодировании сильнолегированных монокристаллов кремния электронного типа проводимости.

2. Режимы электрохимического анодирования, обеспечивающие формирование многослойных структур, состоящих из чередующихся тонких слоев пористого кремния с различной толщиной и пористостью, что позволяет целенаправленно изменять спектры отражения многослойных структур в оптическом диапазоне.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены на 54-й научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов БГУИР, 2018.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 69 наименований. Общий объем диссертации составляет 63 страницы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации представлены результаты анализа современного состояния исследований по формированию многослойных структур на основе пористого кремния. Установлено, что для их изготовления в настоящее время преимущественно используются монокристаллы кремния акцепторного типа проводимости. В таких монокристаллах дырки являются основными носителями заряда и благодаря их высокой концентрации происходит электрохимическое растворение кремния при анодировании в электролитах, содержащих плавиковую кислоту. Показано, что изменяя режимы анодирования представляется возможным изменять пористость и показатель преломления слоев пористого кремния и формировать многослойные пористые структуры с оптическими характеристиками, отличающимися от монокристаллического кремния.

Анализ научно-технической литературы показал, что монокристаллический кремний электронного типа проводимости практически не используется для формирования многослойных пористых структур. Это связано с особенностями электрохимического растворения кремния электронного типа проводимости, в котором дырки, необходимые для растворения кристалла кремния, являются неосновными носителями заряда и их концентрация пренебрежительно мала, что делает проблематичным электрохимическое растворение кремния.

В то же время, для сильнолегированного кремния электронного типа проводимости представляется принципиально возможным реализовать электрохимическое растворение кремния благодаря генерации дырок в области пространственного заряда на границе кремния и электролита. На кафедре микро- и наноэлектроники БГУИР и в ряде других зарубежных и отечественных организаций уже имеется положительный опыт по получению слоев пористого кремния на сильнолегированных монокристаллах кремния электронного типа проводимости. Однако до настоящего времени такие слои пористого кремния не использовались для изготовления многослойных пористых структур. Для получения таких структур на основе сильнолегированных монокристаллов кремния электронного типа проводимости необходимо решить ряд проблем технологического характера и изучить структурные особенности и оптические характеристики формируемых тонких слоев пористого кремния.

Вторая глава диссертации посвящена методическим вопросам проведения экспериментальных исследований.

Слои пористого кремния были получены методом электрохимического анодирования. В качестве подложки в настоящей работе использовались пластины монокристаллического кремния n+-типа, легированного сурьмой. Удельное сопротивление пластин составляло 0.01 Ом·см, кристаллографическая ориентация поверхности (100). Перед началом травления пластины очищались от органических загрязнений хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия) в течении 1 минуты. Затем следовала очистка поверхности пластин в 45% растворе HF в течении 1 минуты. Формирование пористых структур происходило в результате анодного травления в электролите, состоявшем из HF, воды и этанола в соотношении 1:3:1, соответственно. Этанол вводился в электролит для повышения смачиваемости, ввиду гидрофобной поверхности чистого кремния. В качестве источника тока при анодировании использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Пористость слоев пористого кремния определялась неразрушающим гравиметрическим методом. Образец кремния взвешивался перед анодированием и после анодирования. После этого структуру раскалывали и по полученному сколу определяли толщину слоя пористого кремния с помощью оптического микроскопа МИИ-4. Точность определения толщины составляла 0.15 мкм.

Расчет пористости проводился по формуле:

$$P = \frac{V_{pore}}{V_{ps}} = \frac{m_1 - m_2}{\rho S T_{pore}}$$

где m_1 – масса образца кремния до анодирования, m_2 – масса образца кремния после анодирования, ρ – плотность кремния (2.32 г/см³), S – площадь соприкосновения кремния с электролитом, T_{pore} – толщина слоя пористого кремния. Измерения массы проводились на весах Sartorius CP225D с точностью 10 мкг.

Для изучения структуры и морфологии поверхности образцов со слоями пористого кремния использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки Hitachi S4800. Этот микроскоп обеспечивал разрешение не хуже 1 нм.

Для измерения спектров отражения использовался Спектрофотометр МС 122. Спектрофотометр имеет спектральный диапазон от 190 до 1100 нм, что позволяет исследовать образцы в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Источниками излучения являются дейтериевая

и галогенная лампы. Спектрофотометр позволяет измерять спектры пропускания и зеркального отражения.

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты исследований по изучению влияния режимов анодирования монокристаллов сильнолегированного кремния n^+ -типа проводимости на толщину, скорость роста и пористость слоев пористого кремния. Также были определены величины показателей преломления слоев пористого кремния и их структурные параметры. Используя полученные данные были изготовлены и изучены многослойные структуры, состоящие из чередующихся слоев пористого кремния с различной пористостью и толщиной.

Экспериментально были получены зависимости скорости роста пористого кремния (Рисунок 1) и пористости (Рисунок 2) от плотности тока.

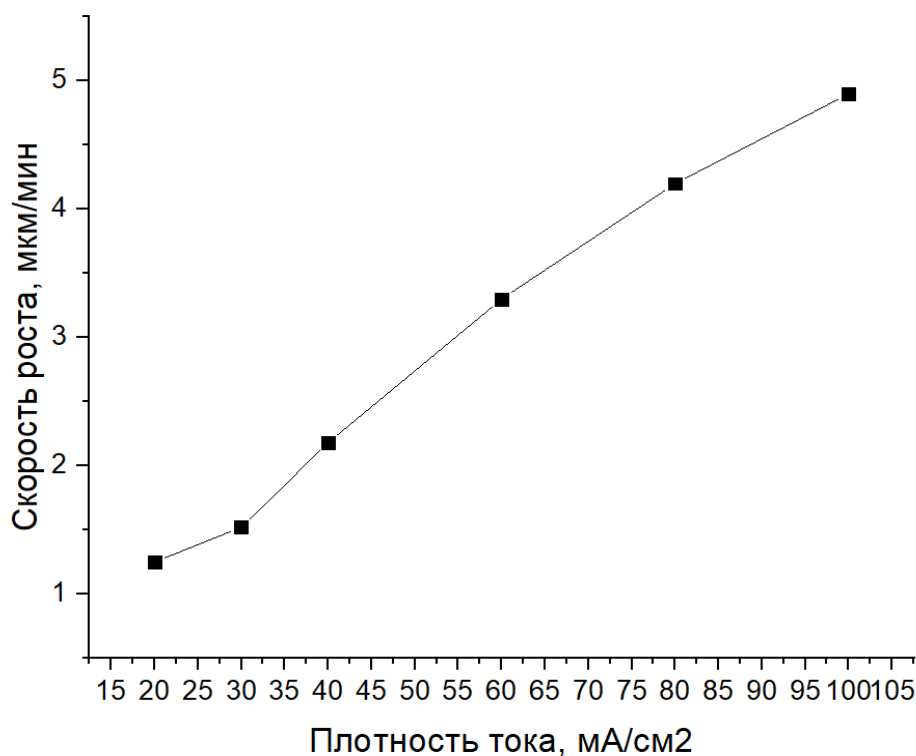


Рисунок 1 — Зависимость скорости роста пористого кремния от плотности анодного тока

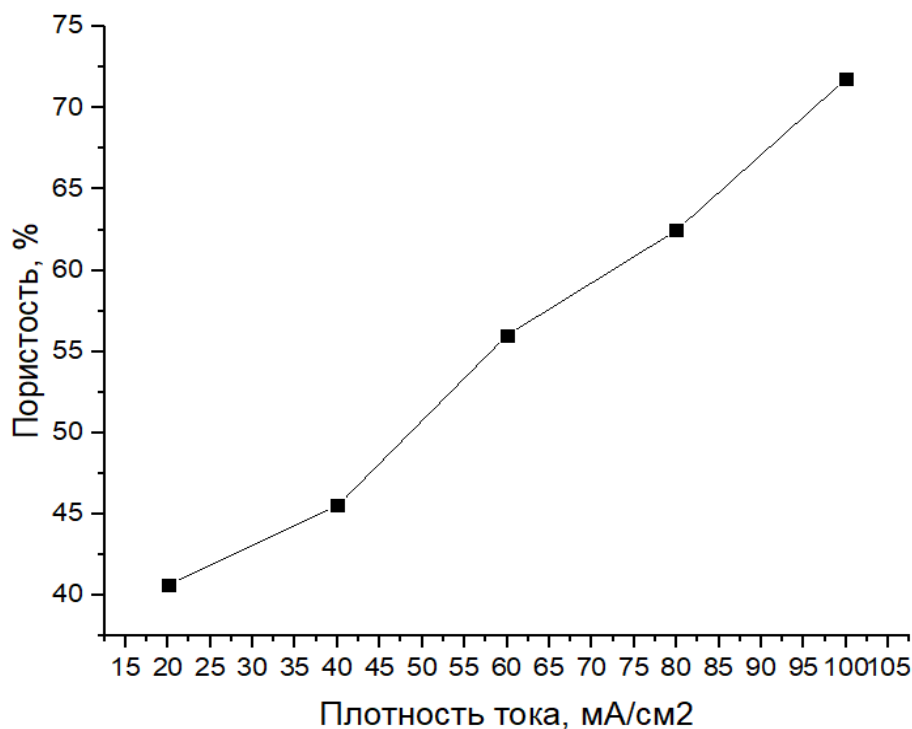


Рисунок 2 — Зависимость пористости от плотности тока

Полученные данные по зависимостям скорости роста и пористости пористого кремния от плотности анодного тока имеют важное практическое значение для оптимизации процесса изготовления слоев пористого кремния с заданной пористостью, которая будет определять величину показателя преломления.

Для структурной характеристики сформированных слоев пористого кремния было проведено изучение изображений поверхности образцов пористого кремния, изготовленных при различных плотностях анодного тока от 20 до 100 мА/см². Для определения количества пор и их размеров использовалась программа анализа компьютерных изображений ImageJ. Зависимости плотности пор на поверхности слоя пористого кремния и среднего эквивалентного диаметра от плотности тока анодирования приведены на Рисунке 3. Из рисунка видно, что эквивалентный диаметр пор образцов с ПК нелинейно увеличивается с увеличением плотности тока анодирования во всем рассматриваемом диапазоне от 25 до 45 нм. При этом зависимость плотности пор имеет другой характер. Ее значения уменьшаются в диапазоне j от 20 до 80 мА/см² от 11,4 до $4.9 \cdot 10^{10}$ шт/см², после чего снова начинает возрастать.

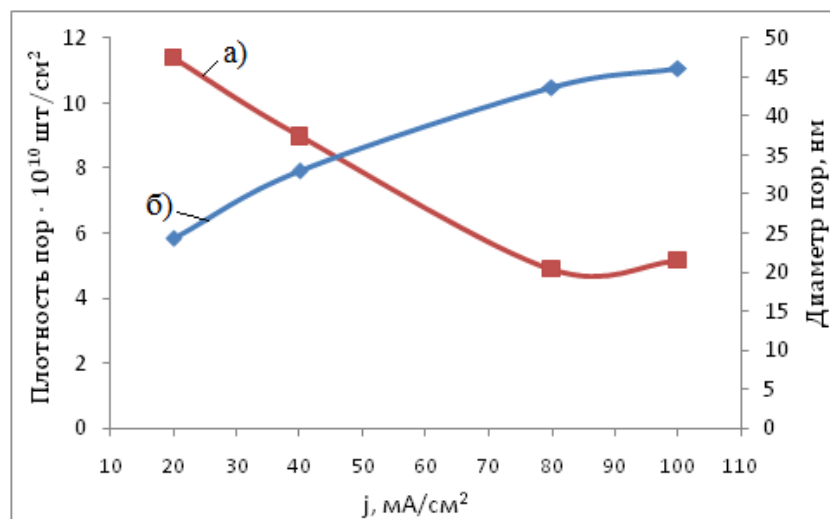


Рисунок 3 — Зависимости плотности пор (а) на поверхности слоя пористого кремния и среднего эквивалентного диаметра (б) от плотности тока анодирования

Для получения многослойных структур с требуемыми оптическими характеристиками необходимо знать величину показателя преломления пористого слоя, имеющего различную пористость, благодаря анодированию при различных плотностях тока. Величины показателя преломления были определены из спектров отражения однослойных структур, которые показаны на Рисунке 4. Зависимости показателя преломления слоев пористого кремния от плотности тока представлены на Рисунке 5.

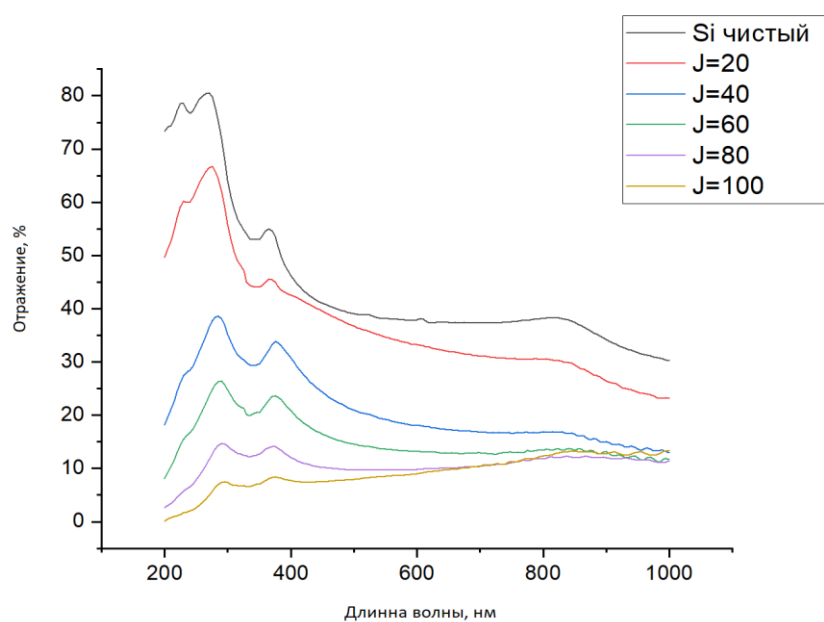


Рисунок 4 — Спектры отражения однослойной структуры при разных плотностях тока

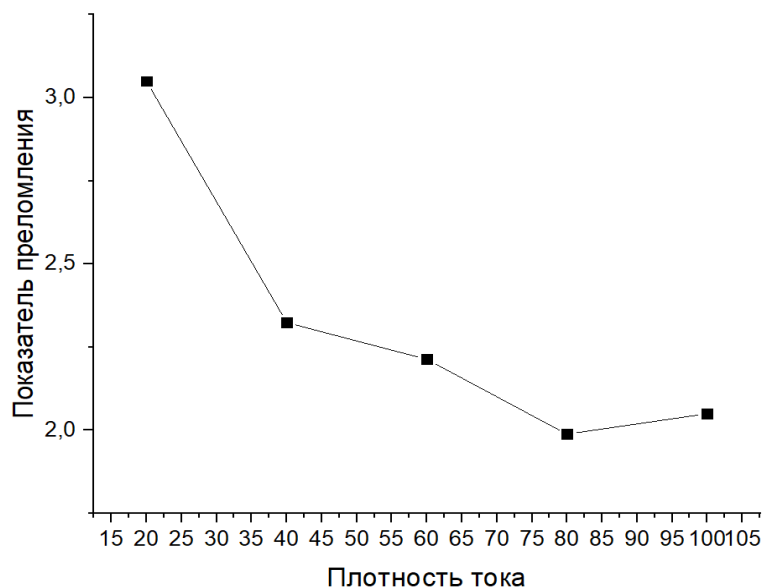


Рисунок 5 — Зависимость показателя преломления от плотности тока

Были получены многослойные структуры, состоящие из чередующихся слоев с разной пористостью, а следовательно, и с разными показателями преломления. Изображение скола одной из многослойных пористых структур получено с помощью СЭМ Hitachi S4800 и представлено на Рисунке 6.

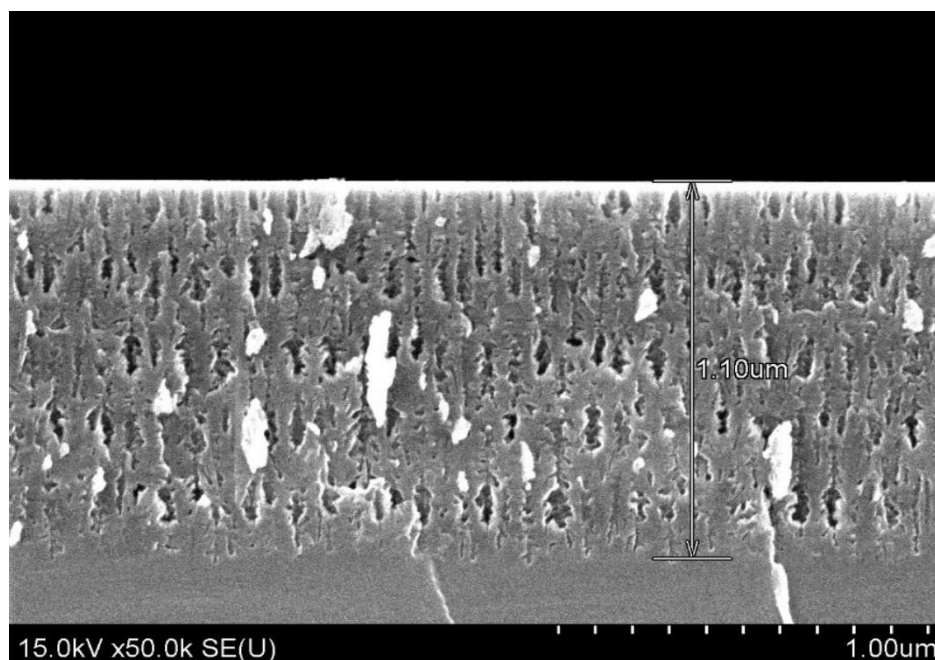


Рисунок 6 — СЭМ изображение скола многослойной структуры пористого кремния

В четвертой главе представлены результаты изучения спектров отражения сформированных многослойных структур, состоящих из чередующихся слоев пористого кремния с разной пористостью и толщиной.

Спектры отражения полученных структур приведены на Рисунке 7.

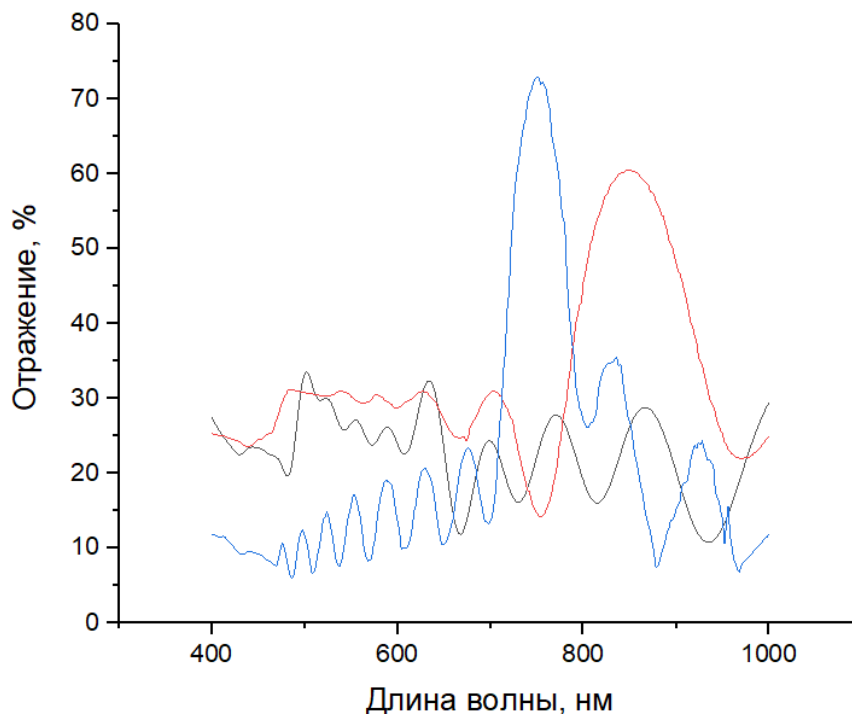


Рисунок 7 — Спектры отражения полученных структур

У спектра №1 (черный цвет) коэффициент отражения достигает значения 0,29 в ожидаемой области значений. У спектра №2 (красный цвет) коэффициент отражения достигает значения 0,606 в области от 750 до 950 нм, и этот спектральный диапазон соответствует фотонной запрещенной зоне. Вне этой зоны наблюдаются осцилляции, из которых ближайшие к фотонной запрещенной зоне достигают в максимуме значения 0,31. У спектра №3 (синий цвет) коэффициент отражения достигает значения 0,73 в области от 700 до 800 нм. Вне фотонной запрещенной зоны также наблюдаются осцилляции с максимум в 0,355. Высота осцилляций быстро падает, что связано с увеличением коэффициента поглощения.

Было установлено, что увеличение количества слоев положительно влияет на значение коэффициента отражения. Можно сделать вывод что многослойные структуры пористого кремния можно получать, регулируя область фотонной запрещенной зоны в пределах от 700 до 950 нм и показатель отражения от 0,606 до 0,73. Также следует отметить, что последующее окисление может сдвинуть фотонную запрещенную зону в сторону УФ излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе работы над магистерской диссертацией был проведен анализ современного состояния исследований по формированию многослойных структур на основе пористого кремния. Пористый кремний является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники. Последнее время активно изучаются его уникальные свойства и области возможного применения. Для многих практических задач нет необходимости использовать идеальные или бездефектные структуры. Пористый кремния является дешевым материалом и имеет достаточно управляемую структуру. Было показано, что изменяя режимы анодирования представляется возможным изменять пористость и показатель преломления слоев пористого кремния и формировать многослойные пористые структуры с оптическими характеристиками, отличающимися от монокристаллического кремния.

Анализ научно-технической литературы показал, что монокристаллический кремний электронного типа проводимости практически не используется для формирования многослойных пористых структур. Это связано с особенностями электрохимического растворения кремния электронного типа проводимости, в котором дырки, необходимые для растворения кристалла кремния, являются неосновными носителями заряда и их концентрация пренебрежительно мала, что делает проблематичным электрохимическое растворение кремния.

В то же время, для сильнолегированного кремния электронного типа проводимости представляется принципиально возможным реализовать электрохимическое растворение кремния благодаря генерации дырок в области пространственного заряда на границе кремния и электролита.

Было изучено влияние режима анодирования на пористый кремний. Была рассчитана пористость и показатели преломления для образцов, полученных при разной плотности тока. Получены зависимости толщины слоев от времени анодирования, скорости роста слоев от плотности тока, потери массы от времени анодирования, плотности пор от плотности тока. Были сняты спектры отражения однослойных структур. Были изготовлены многослойные структуры. Получены их снимки с помощью СЭМ.

Были получены спектры отражения многослойных структур. Их пики, соответствовали области 750 -950 нм для второй структуры, при максимуме отражения 0,606, и области 700-800 нм для третьей структуры, при максимуме 0.73. Рассчитанные коэффициенты отражения близки к полученным экспериментально. Следует отметить, что увеличение количества слоев положительно влияет на значение коэффициента отражения. Можно сделать

вывод что полученные многослойные структуры пористого кремния можно получать, регулируя область фотонной запрещенной зоны в пределах от 700 до 950 нм, и получать показатель отражения от 0,606 до 0,73. Также следует отметить, что последующее окисление может сдвинуть фотонную запрещенную зону в сторону УФ излучения.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что структуры из пористого кремния могут быть достаточно легко получены, и использованы во многих практических задачах, не требующих идеальных структур. В частности, многослойные структуры могут быть использованы при создании более дешевых светоизлучающих устройств, так как структура способна излучать свет в видимом диапазоне, что показано на полученных спектрах. Также, регулируя параметры электрохимического анодирования, можно получать кремний с высокой удельной поверхностью, что делает возможным его применение в качестве различных сенсоров и датчиков.

Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации процесса формирования многослойных структур, а также для разработки вышесказанных устройств.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

[1] Формирование и свойства многослойных структур мезопористого кремния / С.А. Шилович // Доклады БГУИР: Сб. науч. Трудов. – Мн.: БГУИР. - 2018