

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, В. Л. Ланин

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: vlanin@bsuir.by*

Исследована возможность осаждения в каналы пор пористого кремния легкоплавких металлов индия и олова, а также сплава олово-цинк-кадмий. Металлы были осаждены на подготовленные анодированием подложки из мезопористого кремния путём расплавления при ультразвуковой обработке. Изучение образцов методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показало, что данный метод обеспечивает полное заполнение каналов пор металлом, обеспечивая его наибольшую концентрацию в верхней части канала.

Ключевые слова: пористый кремний, наноструктуры, легкоплавкие сплавы, ультразвук

POROUS SILICON AND FUSIBLE METAL-BASED NANOCOMPOSITE MATERIALS

N. L. Grevtsov, V. P. Bondarenko, V. L. Lanin

*¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: V. Lanin (vlanin@bsuir.by)*

Deposition of three different fusible metals into porous silicon was evaluated: In, Sn and a Sn-Zn-Cd alloy. Each metal was deposited via ultrasound-assisted high temperature processing onto porous silicon wafers obtained by anodizing monocrystalline silicon. The results of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy suggest that this method allows to completely fill the pore channels with metal, with its highest concentration observed in the topmost part of the porous layer.

Key words: porous silicon, nanostructures, fusible alloys, ultrasonic processing

ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний (ПК) формируется в результате анодной электрохимической обработки монокристаллического кремния в электролитах, содержащих фтористоводородную кислоту. Форма каналов пор и их размеры (глубина и диаметр) могут задаваться изменением режимов электрохимической обработки и состава электролита, а также параметров выступающего в качестве подложки монокристалла кремния (в частности, его уровня легирования, типа проводимости и кристаллографической ориентации) [1, 2, 3].

Одной из принципиально важных характеристик ПК является площадь поверхности пор в расчете на единицу объема (*эффективная поверхность*). Для макропористого кремния эта величина составляет 10–100 м²/см³, для мезопористого – 100–300 м²/см³, для микропористого – 300–800 м²/см³. Эффективная поверхность ПК на несколько порядков превышает эффективную поверхность монокристаллического кремния, обычно варьирующуюся в диапазоне от 0,1 до 0,3 м²/см³ [4]. Благодаря развитой системе пор ПК проявляет чрезвычайно высокую активность в физико-химических реакциях, что определяет области его практического применения.

Пористый кремний может быть использован для создания светоизлучающих диодов, фотоприемников и световодов, объединенных в одной твердотельной схеме в комплекс «излучатель – оптическая среда передачи информации – приемник». Легкость управления структурными свойствами пористого материала, а также его совместимость с основными технологическими операциями кремниевой микроэлектроники позволяют надеяться на разработку электронных и оптических приборов на основе слоев кремния с низкой, средней и высокой пористостью, а также макропористых регулярных структур.

В последнее время активно исследуются возможности использования ПК как матрицы для создания композитных материалов путем заполнения пространства пор другими материалами, демонстрирующими свойства, которыми не обладает монокристаллический кремний. Особый интерес представляет заполнение каналов пор металлами, что связано не только с перспективами создания композитов на их основе, но и с возможностью формирования электрических контактов к пористому материалу.

Целью настоящей работы является исследование возможности осаждения в каналы пор ПК ряда легкоплавких металлов, в частности – индия, олова и сплава олово-цинк-кадмий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (100) толщиной 500 мкм. Формирование на них слоев ПК производилось с использованием источника питания ITech IT6122B и электрохимической ячейки с активной областью площадью 3 см² при плотности тока 70 мА/см² в растворе, состоящем из HF (45%), H₂O и изопропанола, взятых в объемном соотношении 1:3:1. Время анодирования варьировалось.

Для активации процесса осаждения металлов из расплавов использован ультразвук (УЗ). Обработка образцов производилась в УЗ ванне Ultrasonic Cleaner UR4180 в течение 8–10 мин с амплитудой колебаний 7–8 мкм. УЗ металлизация реализована при аналогичной амплитуде колебаний, частоте генератора 34,5–35,5 кГц и температуре волновода УЗП 250 °С с использованием в качестве припоев индия и AL-220.

Полученные структуры изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800, оснащенного энергодисперсионным анализатором QUANTAX 200, с помощью которого получены энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDX) сколов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены фотографии образцов ПК после обработки в жидком олове и УЗ металлизации.

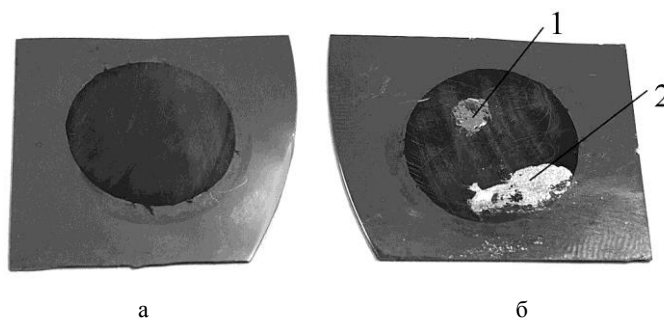


Рис. 1. Пористый кремний (а) после обработки в жидком олове и (б) после УЗ металлизации припоями (1 – In, 2 – припой AL-220)

Было установлено, что качество металлизации припоя AL-200 лучше, чем у чистого In, в связи с лучшей смачиваемостью ПК припоем. На рис. 2 (а), демонстрирующем нижнюю часть пористого слоя, хорошо видно, что осажденный сплав доходит до нижней части каналов пор вплоть до их границы с кремниевой подложкой.

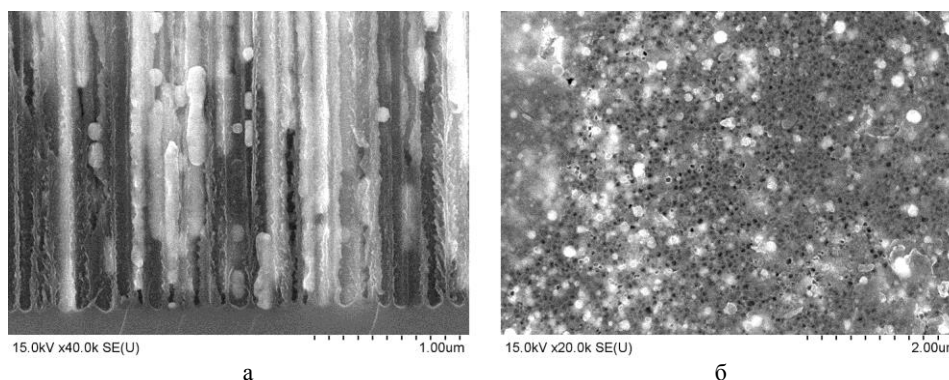


Рис. 2. СЭМ изображение (а) нижней части скола и (б) поверхности образца ПК с осажденным сплавом Sn-Zn-Cd при воздействии ультразвука

В каналах пор сформированы металлические нити с длиной, соизмеримой с толщиной слоя ПК (5 мкм) и диаметром, соответствующим диаметру каналов (80–120 нм). Результаты EDX-спектроскопии (EDX-карта), наложенные на СЭМ изображение скола образца и демонстрирующие распределение олова по глубине пор, представлены на рис 3 из которого видно, что олово в достаточной мере равномерно распределено по всей толщине пористого слоя.

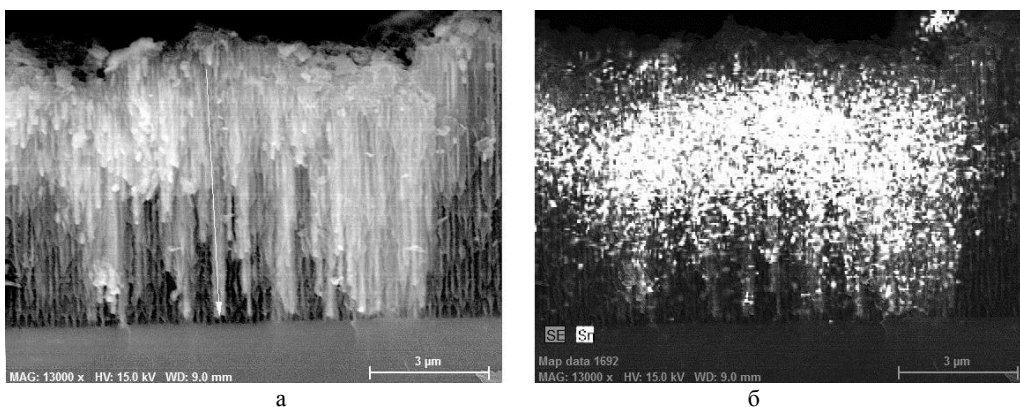


Рис. 3. (а) СЭМ изображение и (б) соответствующая EDX-карта скола образца, демонстрирующая распределение Sn по толщине пористого слоя (светлые области)

Полученные на основании EDX-спектроскопии профили концентраций олова и кислорода (оксида кремния) по толщине пористого слоя представлены на рис. 4. Спектр получен для области на поверхности слой ПК в форме полусферы диаметром 3 мкм и глубиной 1,5 мкм. Диаметр электронного луча составлял около 1-2 нм.

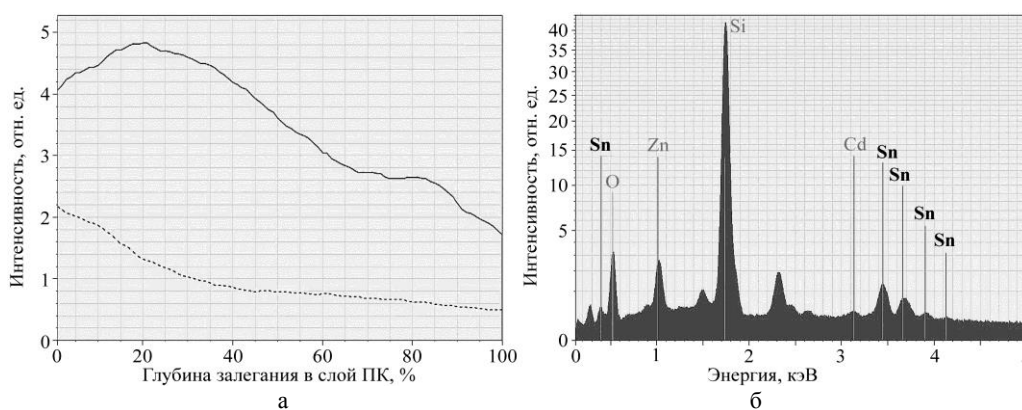


Рис. 4. (а) Профили распределения олова (сплошная линия) и кислорода (пунктирная линия) по толщине пористого слоя и (б) EDX-спектр ПК с заполненными сплавом каналами пор

Можно отметить, что наибольшая концентрация металла наблюдается в верхней части пористого слоя (на глубине до 50%). Было установлено, что регулируя ряд параметров УЗ обработки (амплитуда, частота и температура), можно добиться более равномерного распределения металла, однако повышение их значений после определенного порога способно привести к разрушению пористой структуры.

Осаждение индия и олова с использованием аналогичной методики демонстрирует качественно схожие результаты с точки зрения заполнения каналов пористого слоя. Таким образом, описанная методика с большой вероятностью пригодна для осаждения любого легкоплавкого металла или сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что осаждение легкоплавких металлов и их сплавов в ПК с использованием ультразвуковой обработки позволяет добиться полного заполнения каналов его пор. Наибольшая концентрация металла наблюдается в верхней части канала и постепенно снижается по мере углубления в пору.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Chubenko. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. In: Porous Silicon: Opto- and Microelectronic Applications. / Ed. by G. Korotcenkov. – Taylor and Francis Group. N.W., 2015. P. 182–200.
2. Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions / J. Jakubowicz // Superlattice. Microst. — 2007. — V. 41, № 4. — P. 205—215.
3. Fundamentals of Porous Silicon Preparation / M.J. Sailor. — New York : Wiley, 2012.
4. Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume 1 / G. Korotcenkov. — New York: CRC Press; 2016.