

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНО-ПОРИСТЫХ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Головлевой Светланы Евгеньевны

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д. В. Терин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. Пористый кремний является одним из многообещающих материалов микро-, нано- и оптоэлектроники. В течение последних десяти лет его свойства динамично исследуются более чем в 40 странах мира, а масштаб научных работ достигает 500 статей в год. Исключительные свойства этого материала и возможности его применения в приборах различного назначения обсуждаются на крупных международных конференциях.

Изучение пористого кремния имеет всё большее значение для понимания процессов, происходящих при трансформации физических характеристик монокристаллического кремния в свойства той или иной пористой системы. С другой стороны, ключевое значение имеет возможность контролируемого синтеза материала с необходимыми свойствами для дальнейшего применения в структуре приборов. ПК получил широкое распространение ввиду возможности изменения физических свойств в широком интервале путём выбора параметров и режимов анодного травления.

В серии работ показана возможность практического применения пористого кремния в нанoeлектронике и нанофотонике [1]

Целью настоящей магистерской диссертации является исследование электрофизических свойств пористых кремниевых структур, содержащих туннельно-тонкие слои аморфного кремния.

Задачи магистерской диссертации:

- получение партии образцов пористого кремния металл-стимулированным химическим травлением;
- исследование морфологии поверхности полученных образцов на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU.
- получение партии образцов, содержащих слои аморфного кремния, полученных магнетронным напылением;
- создание на готовых структурах алюминиевых омических контактов;

- исследование электрофизических свойств структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al и Al/por-Si/c-Si/Al.

Дипломная работа занимает 65 страницы, имеет 43 рисунка и 6 таблиц.

Обзор составлен по 67 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой литературный обзор пористого кремния и включает в себя подразделы, описывающие литературный обзор монокристаллического кремния, метод металл-стимулированного химического травления кремния и скорость травления кремниевых нанонитей.

Во втором разделе работы представлена экспериментальная часть по получению пористого кремния методом металл-стимулированного химического травления, изучению и анализу полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

В третьем разделе описано нанесение аморфного кремния на подложки пористого кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травлением, и формирование алюминиевых контактов методом термического испарения.

В четвертом разделе работы описывается исследование вольт-амперных характеристик полученных Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al и Al/por-Si/c-Si/Al структур при разном уровне освещенности и частотных вольт-емкостных свойств полученных структур.

Основное содержание работы

Монокристаллический кремний. Как химический элемент кремний широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет 29,5%.

В нормальных условиях он является инертным, технологичным и устойчивым к высоким температурам, сопровождающим процесс производства приборов и интегральных схем. Окисел SiO₂, образующийся на кремнии при высоких температурах в окислительной среде, отлично выполняет

изолирующие и маскирующие функции, поэтому нет нужды специально искать диэлектрические материалы для создания диэлектрических слоев. Атомы кремния занимают только 25% объема в кристаллической решетке, в результате чего материал имеет малую плотность (2,32 г/см³, для Ge 5,35 г/см³) и допускает сильное легирование элементами III и V групп.

Одним из недостатков монокристаллического кремния (с-Si) состоит в том, что его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Среди технологических приемов для получения светоизлучающих структур широкого спектрального диапазона одним из самых доступных и дешевых является синтез нанокристаллов путем вытравливания в монокристаллах кремния мельчайших пустот, в результате чего оставшиеся области кремния могут иметь размеры в несколько нанометров. Монокристаллический кремний, пронизанный сетью пор (пустот), получил название пористого кремния. Данный материал не только обладает светоизлучающими, но и другими уникальными свойствами.

Металл-стимулированное химическое травление кремния.

Способность контролировать морфологию и форму наноструктур кремния путем химического травления в присутствии окислительно-восстановительной пары в растворе или с использованием металла / иона [2] дает альтернативные пути к сложным структурам кремния, где шероховатость и пористость внутри наноструктуры способствуют эксплуатации свойств в разработке устройств. Было разработано много методик металл-стимулированного химического травления, которые могут производить кремниевые нанонити с одинаковыми диаметрами и плотностями упаковки [3].

Металл-стимулированное химическое травление (англ. metal-assisted chemical etching) включает осаждение металла на подложке кремния в растворе плавиковой кислоты. На рисунке 1 показана частица Ag, нанесенная на поверхность Si до травления. Осаждение металла таким способом представляет собой локализованный химический окислительно-восстановительный процесс, в котором на поверхности Si происходят одновременно анодный и катодный

процессы. Основное преимущество этого метода – контроль направления роста и толщины пористого слоя.

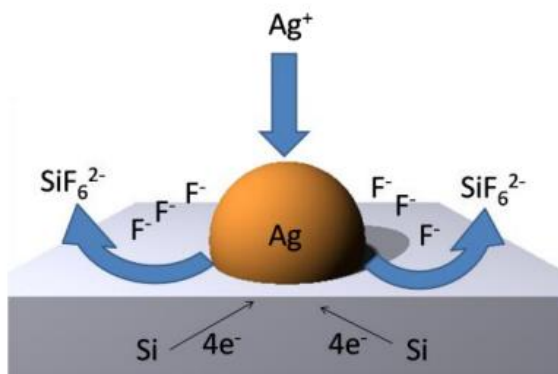


Рисунок 1 – Схема процесса электроосаждения металла [3]

Скорость травления кремниевых нанонитей. В работе [4] было описано, как изменяется скорость травления кремниевых нанонитей с использованием метода $HF / AgNO_3$ при увеличении концентрации $AgNO_3$, H_2O_2 , времени травления и температуры.

Получение пористого кремния методом металл – стимулированного химического травления. Для проведения эксперимента использовались пластины кремния р-типа, легированного бором (КДБ) с удельным сопротивлением $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$. Также в качестве подложек для получения пористого кремния использовались образцы КДБ – $4,5 \langle 111 \rangle$, обработанные гамма-излучением дозой 20 кР .

Образцы были пронумеровали, покрыты по 2 образца каждого вида лаком, чтобы закрашенная часть не травилась. Метод металл – стимулированного химического травления проходил в два этапа. На первом этапе подложка кремния опускалась в раствор металлизации, состоящего из нитрата серебра, плавиковой кислоты и воды. На втором этапе уже обработанная подложка кремния опускается в раствор травления, состоящего из плавиковой кислоты, перекиси водорода и воды. Далее очищенные от серебра образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе.

Сканирующая электронная микроскопия. В данном подразделе были описаны преимущества и недостатки [5] данного вида анализа полученных

образцов. Производились измерения толщины пористого слоя и диаметра пор. По полученным измерениям были найдены средние арифметические толщины слоя и диаметра пор для каждого образца. Было проведено сравнение морфологии сколов пористого кремния, полученного на необлученных и облученных γ -излучением подложках. На основании полученных результатов был сделан вывод, что полученный пористый кремний является макропористым, так как диаметр пор полученных слоев составляет более 50 нм.

Нанесение аморфного кремния на подложки пористого кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением. Перед напылением часть поверхности образцов была закрыта масками так, чтобы аморфный кремний (a-Si) напылялся на часть поверхности полученного пористого кремния (por-Si).

Напыление аморфного кремния осуществлялось с помощью системы магнетронного напыления NexDep (производства фирмы Angstrom Engineering Inc., Канада) при рабочем давлении $2,7 \cdot 10^{-1}$ Па в атмосфере аргона.

Формирование алюминиевых контактов методом термического испарения. Аналогично напылению аморфного кремния осуществлялся подбор масок для напыления контактов. Контакты планировалось напылить на поверхность аморфного, пористого и монокристаллического кремния.

Формирование контактов проводилось методом термического испарения с использованием установки ВУП-5 (Вакуумный Универсальный Пост 5).

Исследование вольт-амперных характеристик структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al и Al/por-Si/c-Si/Al при разном уровне освещенности и частотных вольт-емкостных свойств полученных структур. Измерения вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных (ВФХ) характеристик проводились с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A (Agilent Technologies, США) и зондовой станции Cascade Microtech EPS150TESLA (Cascade Microtech, США) (рисунки 2-3). Исследования ВАХ производились в темноте и при свете. Условия измерений задавались с помощью ПО Agilent EasyEXPERT.

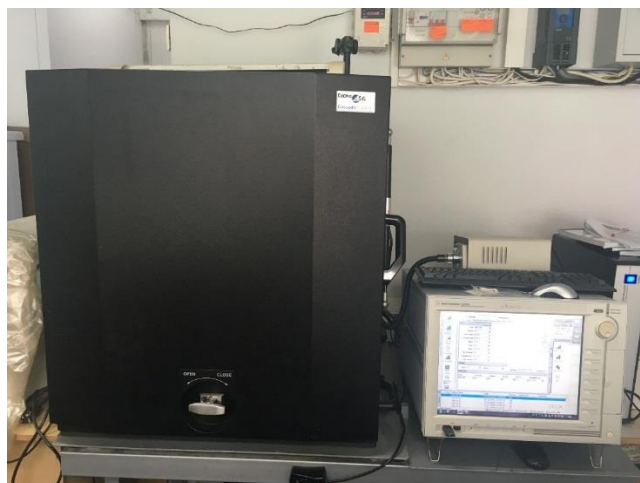


Рисунок 2 – Анализатор полупроводниковых приборов Agilent B1500A и зондовая станция Cascade Microtech EPS150TESLA



Рисунок 3 – Внутренний вид зондовой станции Cascade Microtech EPS150TESLA

Все полученные вольт-амперные характеристики структуры Al/por-Si/c-Si/Al имели выраженный нелинейный симметричный характер. За прямое смещение, согласно [6-8], принималось направление тока при подаче положительного потенциала на контакт на c-Si. При прямом смещении для структур Al/por-Si/c-Si/Al наблюдалось в 4-5 раз меньшее сопротивление, чем при обратном. При обратном смещении, в отличие от [7,8] выпрямления не наблюдалось, что, может объясняться недостаточными значениями напряжения. Для структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al значения сопротивления было

примерно равным при обоих смещениях, причем при прямом смещении характеристика была близка к линейной. Интересным представляется то, что для структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al гистерезис более выражен при обратном смещении, а для структур Al/por-Si/c-Si/Al при прямом.

Кроме того, следует отметить, что на всех полученных при освещении характеристиках наблюдался более выраженный гистерезис по сравнению с темновыми ВАХ. Данный факт требует дальнейшего изучения. На основе полученных зависимостей тока от напряжения был рассчитан коэффициент выпрямления K , который определяется, как отношение тока прямого смещения к обратному при том же приложенном напряжении.

При измерении вольт-фарадных характеристик структур Al/por-Si/c-Si/Al мы столкнулись с двумя фактами: при подключении отрицательного смещения структуры практически не накапливали заряд, на частотах 10 и 100 кГц в области от 8 до 9 В и от 8 В до 10 В соответственно наблюдалось падение емкости при увеличении напряжения. В целом, ВФХ, полученные для структур Al/por-Si/c-Si/Al, напоминают высокочастотную ВФХ для классической МДП-структуры. Зная действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь, была определена мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, а также рассчитана удельная мощность диэлектрических потерь.

Заключение. В ходе литературного обзора было выяснено, что низкая стоимость и простота технологии химического травления позволяют получать пористый кремний с контролируемым комплексом свойств, показавший широкий диапазон возможных применений в нано-, микро- и оптоэлектронике, а также в химических и биологических сенсорах, ввиду его биосовместимости.

Пористый кремний рассматривают как поликристаллический материал с разветвлённой системой отверстий (пор). Нанопоры имеют губчатую структуру, образуют каналы, разделенные оставшимся после травления кристаллическим «каркасом».

Был рассмотрен метод металл-стимулированного химического травления кремния, во время проведения которого можно контролировать различные характеристики и свойства, например скорость травления, толщины получаемых структур или диаметр пор. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы образцы пористого кремния получали двухстадийным методом водного неэлектrolитического дотравливания, в качестве подложек использовался монокристаллический дырочный кремний, легированный бором с удельным сопротивлением $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$, часть подложек подверглась воздействию малых доз гамма излучения. На первом этапе обрабатывались раствором AgNO_3 , HF и воды в течение одной минуты, затем обработанная подложка кремния опускалась в раствор травления, состоящего из HF , H_2O_2 и воды в течение одного часа. Было проведено сравнение морфологии сколов пористого кремния, полученного на необлученных и облученных γ -излучением подложках. На основании полученных данных можно сказать, что предварительное облучение подложки не значительно влияет на толщину получаемого пористого слоя. Для уточнения зависимости данных параметров морфологии от степени облученности подложки требуются дальнейшие исследования. Так как диаметр пор полученных слоев составляет более 50 нм, полученные структуры являются макропористыми.

В результате проведения магистерской работы на полученные образцы был напылен слой аморфного кремния с помощью системы магнетронного напыления NexDep (производства фирмы Angstrom Engineering Inc., Канада) при рабочем давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Торр в атмосфере аргона и были сформированы алюминиевые контакты методом термического испарения с использованием установки ВУП-5.

Исследовались вольт-амперные характеристики полученных структур $\text{Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al}$ и Al/por-Si/c-Si/Al при разном уровне освещенности. Все полученные ВАХ структуры Al/por-Si/c-Si/Al имели выраженный нелинейный симметричный характер. При прямом смещении для структур Al/por-Si/c-Si/Al

наблюдалось в 4-5 раз меньшее сопротивление, чем при обратном. При обратном смещении выпрямления не наблюдалось, что, может объясняться недостаточными значениями напряжения. Для структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al значения сопротивления было примерно равным при обоих смещениях, причем при прямом смещении характеристика была близка к линейной. На всех характеристиках, полученных при свете, было обнаружено явление фотопроводимости.

Исследовались частотные вольт-емкостные свойства структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al и Al/por-Si/c-Si/Al. В целом, вольт-фарадные характеристики, полученные для структур Al/por-Si/c-Si/Al, напоминают высокочастотную ВФХ для классической МДП-структуры. Для анализа диэлектрических свойств исследуемого материала в приближении плоского конденсатора, определено значение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при частоте 1 МГц, построены зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости от напряжения. Зная действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь, была определена мнимая часть комплексной диэлектрической, а также рассчитана удельная мощность диэлектрических потерь.

На основе полученных зависимостей тока от напряжения был рассчитан коэффициент выпрямления K , который определялся, как отношение тока прямого смещения к обратному при том же приложенном напряжении.

Таким образом, в результате выполнения выпускной квалификационной работы были решены следующие задачи:

- получены партии образцов пористого кремния металл-стимулированным химическим травлением;
- исследована морфология поверхности полученных образцов на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU;
- получены партии образцов, содержащих слои аморфного кремния, полученных магнетронным напылением;

- созданы на готовых структурах алюминиевые омические контакты;
- исследованы электрофизические свойства структур Al/a-Si/por-Si/c-Si/Al и Al/por-Si/c-Si/Al.

Список использованных источников

- 1 Зимин, С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С. П. Зимин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 1, № 1. – С. 101-107.
- 2 Chattopadhyay, S. In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching / S. Chattopadhyay, X. Li, P. W. Bohn // Journal of Applied Physics. – 2002. – № 91. – P. 6134-6140.
- 3 Peng, K. Q. Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles / K. Q. Peng, J. J. Hu, Y. J. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, J. Zhu // Adv. Funct. Mater. – 2006. – № 16. – P. 387.
- 4 Liu, R.; Zhang, F.; Con, C.; Cui, B.; Sun, B., Lithography-free fabrication of silicon nanowire and nanohole arrays by metal-assisted chemical etching / R. Liu, F. Zhang, C. Con, B. Cui, B. Sun // Nanoscale research letters. – 2013. – № 8. – P. 1-8.
- 5 Титков, О. Десять в минус девятой: популярно о нанотехнологиях / О. Титков // Популярная механика. – 2009. – № 4. – С. 43-47.
- 6 Кошида, Н. Видимая электролюминесценция из пористого кремния / Н. Кошида, Х. Хояма // Прикладная физика. – 1992. – № 3. – С. 347-349.
- 7 Мхитарян, Ж. Х. Вольт-амперные характеристики структур с пористым кремнием в электролите / Ж. Х. Мхитарян, А. А. Шатверян, А. З. Адамян, В. М. Арутюнян // Оптические материалы. – 2005. – № 5. – С. 962-966.
- 8 Димитров, Д. Б. Вольт-амперные характеристики слоев пористого кремния / Д. Б. Димитров // Физическое обозрение. – 1995. – № 3. – С. 1562.