

УДК 621.38

Развитие технологии получения и исследования пористого кремния

**В.А. Юзова,
А.А. Левицкий, П.А. Харлашин***
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 4.02.2011, received in revised form 11.02.2011, accepted 18.02.2011

Работа представляет собой обзор исследований, проведенных в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России» студентами и аспирантами под совместным научным руководством преподавателей кафедры «Приборостроение и нанoeлектроника» и сотрудников института физики СО РАН в области одного из актуальных технологических направлений микро- и нанoeлектроники – развитии технологии получения пористого кремния. Цель данных исследований состоит в разработке кремниевых материалов и структур, обладающих новыми стабильными свойствами, которые в ближайшем будущем позволят значительно расширить диапазон параметров существующих устройств современной микроэлектроники и будут способствовать созданию оригинальных приборов.

Ключевые слова: пористый кремний, кремниевые структуры, кремниевые технологии, микро- и нанoeлектроника.

Введение

Основные тенденции развития современной полупроводниковой электроники связаны с повышением функциональной сложности и степени интеграции микросхем, с увеличением их быстродействия и радиационной стойкости. Эти требования определяют направления работ по поиску новых материалов и новых технологических процессов, которые обеспечат требуемые качественные показатели изделий при высокой технико-экономической эффективности производства.

В последнее время исследователи проявляют большой интерес к свойствам композитных сред, представляющих собой множество связанных друг с другом наноразмерных частиц. Очень часто между наночастицами существуют полости аналогичного масштаба. Этот интерес обусловлен возможностью создания на основе таких нанокompозитов новых материалов с желаемыми физическими и химическими свойствами. Известно, что характеристики наночастиц весьма значительно отличаются от свойств, которые образующие их материалы демонстрируют в большом объеме. Принципиальное значение в нанокompозитах будут иметь размер

* Corresponding author E-mail address: HaPa77@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

и форма частиц, их объемная доля, а также свойства поверхности. Среди основных факторов, приводящих к существенной модификации свойств, отмечают:

- 1) ограничение движения носителей заряда (электронов и дырок) в частицах, чьи размеры сравнимы с длиной волны де Бройля для электронов и дырок (так называемый квантово-размерный эффект, вызывающий изменение электронных свойств, например ширины запрещенной зоны полупроводника);
- 2) весьма развитую поверхность, которую могут иметь нанокompозитные среды (как следствие, адсорбция молекул на этой поверхности приводит к возникновению новых как электронных, так и оптических свойств);
- 3) изменение электромагнитных полей, действующих на каждый атом среды (локальных полей), по сравнению с объемными материалами.

Одним из перспективных направлений в современной технологии полупроводников является использование низкотемпературных электрохимических процессов при реализации базовых операций технологического цикла изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В настоящее время применяются электрохимическая полировка и травление материалов, осаждение пленок металлов. Совершенствуются методы анодного окисления, позволяющие получать диэлектрические пленки для маскирования и пассивации поверхности. Имеются сообщения о возможности электрохимического легирования полупроводников.

В связи с этим особый интерес представляют новые материалы, получаемые при низкотемпературной электрохимической обработке полупроводников, в частности пористый кремний (Si-por), формируемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния. При анодной поляризации монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты в его объеме формируется управляемая сеть пустот (пор) различной морфологии, размеров, ориентации.

Использование Si-por позволяет решить такие актуальные технологические проблемы в электронике, как формирование толстых (более 1 μ m) диэлектрических пленок, глубоких легированных слоев, и осуществить эффективное геттерирование нежелательных примесей. Установлено, что нанокристаллический кремний обладает фотолюминесценцией в области видимого диапазона [1]. Поэтому на его основе можно создавать оптоэлектронные приборы различного назначения: фотоприемники, излучатели, светодиоды, дисплеи и др., что невозможно для монокристаллического кремния. Развитая регулируемая поверхность пористого кремния делает его перспективным для создания сверхчувствительных газовых, жидкостных сенсоров [2, 3] и микротопливных элементов [4]. Формирование регулярно расположенных пор определенного профиля позволяет создавать на основе таких регулярных структур матрицы параболических рентгеновских линз [5], фотонных кристаллов [6], сквозных микро- и наномембран [7]. Спектр технических приложений пористого кремния не ограничивается приведенными выше примерами и постоянно расширяется. Этому способствует открытие все новых свойств пористого кремния при совершенствовании технологических операций, изменении, комбинировании условий его получения и модифицирования.

Целью данной публикации является обзор результатов, которые получены совместными усилиями студентов, аспирантов и их научных руководителей при решении технологических

задач создания новых материалов на основе пористого кремния. Их исследования проведены в большей мере благодаря возможности работ в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России», участником которой была кафедра «Приборостроение и наноэлектроника» Института инженерной физики и радиоэлектроники СФУ.

Описание методов получения и исследования структуры пористого кремния

Получение пористого кремния анодной поляризацией осуществляют в специальных электрохимических ячейках [8, 9]. Корпус ячейки, как правило, выполняют из фторопласта, электроды – из платины. Конструкции ячеек самые разнообразные, но принципиально по способу подвода электрического потенциала к исследуемому образцу их можно разделить на два типа: ячейки с механическим и ячейки с жидкостным контактами. Проще всего реализовать конструкции ячеек с механическим контактом к исследуемому образцу. Такие ячейки используются наиболее часто. Существенным недостатком этих ячеек является то, что из-за неодинакового падения напряжения по поверхности полупроводникового образца свойства пористых слоев различны в разных точках поверхности. Поэтому приходится на обратную сторону кремниевых образцов наносить металлические покрытия, которые далеко не все стойки к действию растворов плавиковой кислоты. В противном случае возможно получение равномерных по поверхности пористых слоев на малых площадях (единицы мм²).

Ячейки с жидкостным контактом лишены описанного недостатка. Но из-за сложности в герметизации кремниевого образца между двумя камерами с растворами плавиковой кислоты они используются редко. Известно одно применение таких ячеек в методе Унно-Имаи при получении пористых слоев на кремнии [10]. Однако конкретных описаний конструкций ячеек, реализующих жидкостный контакт, за исключением их схематического изображения, обнаружить не удалось. Авторы [11] разработали несколько типов электрохимических ячеек широкого функционального назначения, позволяющих формировать пористый кремний и проводить другие химические и электрохимические процессы. Им удалось показать возможность замены в определенных условиях дорогостоящих платиновых электродов на электроды, выполненные из никеля. Были решены конструкторские задачи по способу подвода световой энергии в зону химической реакции, методу регулирования напряженности электрического поля в реакционной зоне, расширению функциональных возможностей ячейки.

Известно, что на морфологию пор влияет множество факторов. К ним можно отнести тип проводимости монокристаллического кремния, кристаллографическую ориентацию вырезанных пластин, удельное сопротивление, тип легирующей примеси, световой режим (длина волны используемого света, интенсивность освещения, длительность и скважность световых импульсов и т.п.), плотность тока, длительность процесса анодирования, состав электролита и др. Решая эти проблемы, авторы работ [12–20] попытались по возможности ограничить спектр воздействующих факторов и рассматривать структуру, зависящую от одного какого-то основного на данный момент фактора. Так, в качестве объекта исследования были взяты пластины монокристаллического кремния, вырезанные в направлении (100), n- типа проводимости и удельного сопротивления 10 Ом·см.

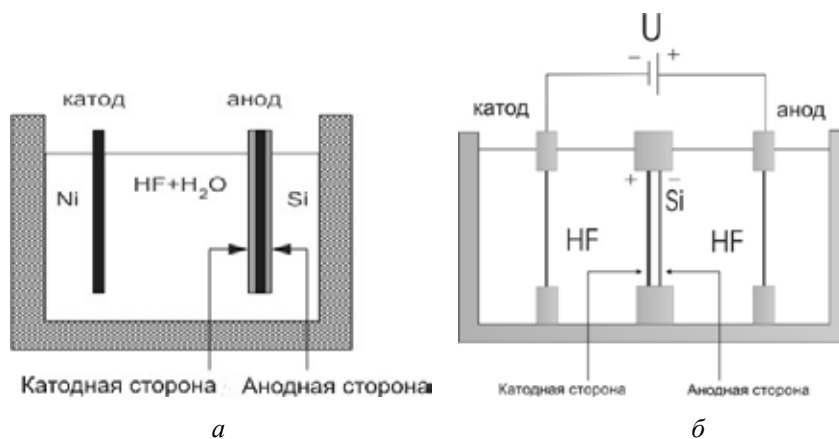


Рис. 1. Схематическое изображение ячеек для анодирования: *а* – обычная электрохимическая ячейка; *б* – ячейка, реализующая метод Унно-Имаи

Использовали «темновой режим» процесса анодирования. Электролитом служил широко применяемый раствор $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1$. Выбиралась рабочая точка на вольт-амперной характеристике (ВАХ) системы полупроводник-электролит, соответствующая получению четвертого типа морфологии – макроцилиндров по классификации [21]. При высоких напряжениях (30–50 В) генерация дырок, необходимых для формирования пористого слоя в кремнии *n*-типа, осуществляется за счет лавинообразного пробоя, поэтому освещения образцов не требуется. Процесс анодирования проводили в двух типах ячеек, схемы которых представлены на рис. 1. Морфология пористых слоев исследовалась на оптических («JENAVERT», МИИ-4) и электронных (РЭМ-100, ТМ-1000) микроскопах.

Они заметили, что при одних и тех же режимах с использованием разных ячеек морфология пор получалась различной. Это различие связывалось с типом контакта к полупроводниковой пластине. При описании технологии анодирования кремния во многих публикациях на это не обращают должного внимания. В обычной электрохимической ячейке использовался механический контакт, позволяющий подводить потенциал к обеим сторонам кремниевой пластины. В этом случае формировались пористые слои с обеих сторон, обзорный снимок которых представлен на рис. 2, *а*. На стороне, ближней к катоду, диаметр пор больше, но в обоих случаях форма пор цилиндрическая на протяжении всей длины. На рис. 2, *б* приведена типичная микрофотография скола пластины с пористым слоем. На ней четко видны макроцилиндры диаметром до 5 мкм, расположенные на строго определенном расстоянии друг от друга. Известна возможность получения самоформирующейся структуры регулярных пор при электрохимическом травлении материалов, например, в алюминиевых фольгах. Однако экспериментальное наблюдение такого эффекта в кремнии ранее никем не наблюдалось. Обычно в кремнии регулярную структуру цилиндрических пор получают в два этапа [22, 23]. На первом этапе на поверхности кремния создается упорядоченная структура имплантированных с помощью остросфокусированного ионного пучка областей [22] или сформированных химическим травлением V-образных обратных пирамид [22]. После чего производится анодное травление «затравочных» центров.

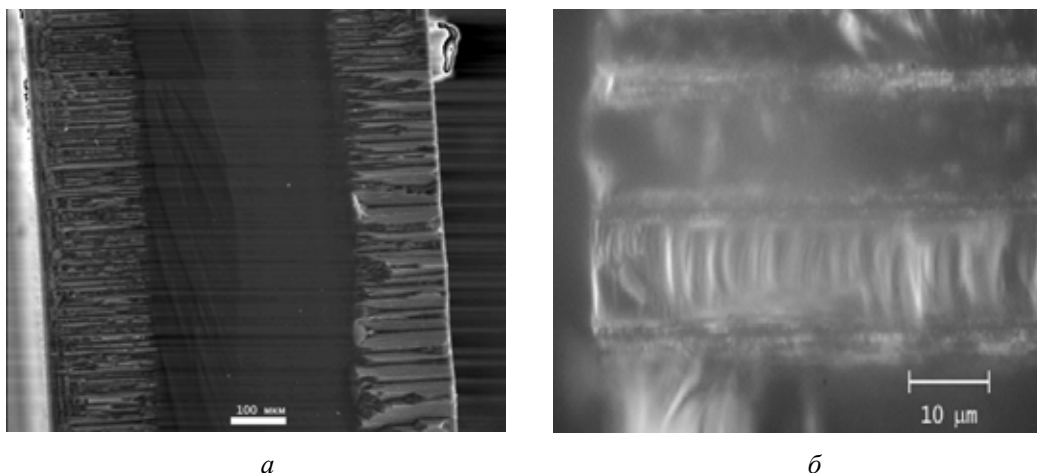
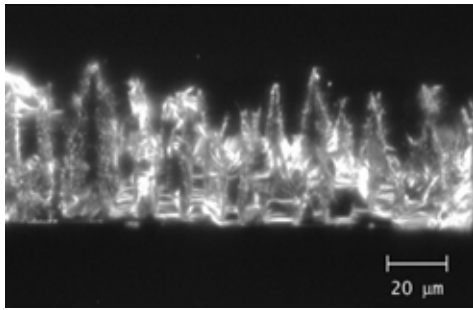


Рис. 2. Микрофотографии сколов пористых слоев, полученных при $j = 85 \text{ мА/см}^2$ в течение 60 мин: *а* – обзорный снимок; *б* – снимок регулярных пор

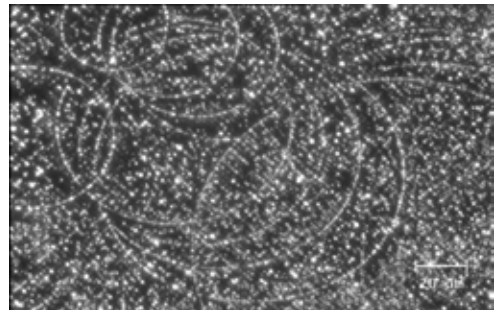
В ячейке Унно-Имаи подвод электрического тока осуществляется с помощью жидкостного контакта. И при тех же режимах на анодной стороне полупроводниковой пластины формируется пористый слой, о морфологии которого можно судить по рис. 3, *а*. Можно отметить типичную «ливневую» структуру пор. При этом наблюдаются элементы самоорганизации в формировании пор по поверхности (рис. 3, *б*). Полученные кольцевые структуры появлялись чаще всего при нагреве электролита до температуры кипения. Подобные структуры наблюдали авторы работы [24], образование которых они связывали с протекающими по поверхности шунтирующими токами. Цилиндрические поры в ячейке Унно-Имаи формировались при значительно меньших плотностях тока (не более $j = 35 \text{ мА/см}^2$).

Большое значение при анодировании в обоих типах ячеек играет равномерное поступление свежего электролита к поверхностям полупроводника. В малых объемах электролита при интенсивном выделении водорода на анодной стороне пластины газовые пузырьки способствуют торможению формирования пористого кремния под пузырьками (рис. 4). Поэтому в конструкции ячейки необходимо предусматривать перемешивание электролита и не допускать интенсивного водородного выделения.

Но даже используя один тип ячейки для анодирования и отработанные режимы, авторы отмеченных работ столкнулись с получением пористых слоев различной морфологии. На рис. 5 и 6 представлены микрофотографии пористых слоев, полученных в электрохимической ячейке рис. 1, *а* при $j=35 \text{ мА/см}^2$ и $t=30$ мин. На рис. 5, *а* и 5, *б* изображены фронтальные поверхности анодированной кремниевой пластины со стороны А и Б соответственно. На стороне А, ближней к катоду, четко просматриваются поры квадратного сечения, аналогичные полученным в работе [25] для Si-n (100) при больших плотностях тока. На стороне Б при том же увеличении пор квадратного сечения почти не наблюдается. Сколы пластин показывают также разную морфологию пор. Поры со стороны А в самом начале своего формирования имеют гладкий цилиндрический канал небольшой длины, который на некоторой глубине переходит в канал с перпендикулярными ответвлениями (рис. 6).



a



б

Рис. 3. Микрофотографии структур, полученных при использовании ячейки Унно-Имаи: *a* – скола пористого слоя; *б* – поверхности анодной стороны

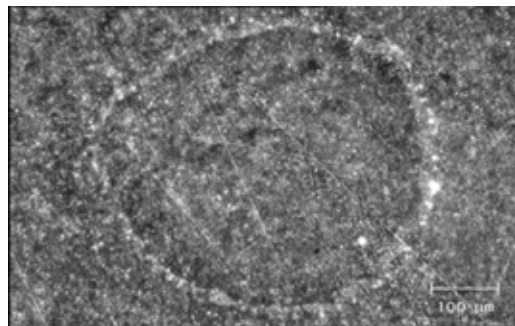
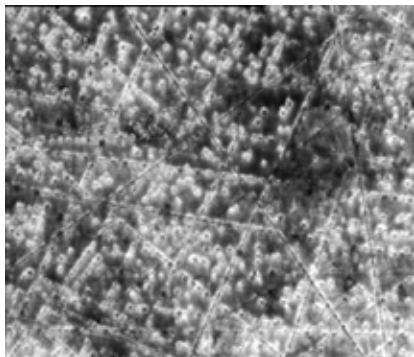
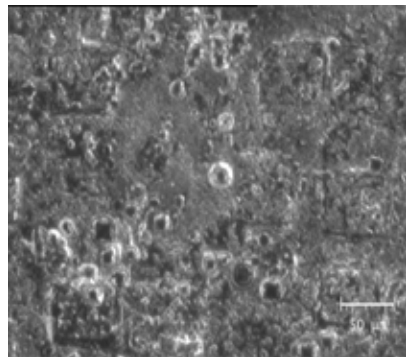


Рис. 4. Микрофотография поверхности анодной стороны, полученной при напряжении $U = 10$ В, времени анодирования $t = 18$ мин



a



б

Рис. 5. Микрофотографии фронтальных поверхностей анодированной кремниевой пластины при $j = 85$ мА/см² и $t = 60$ мин : *a* – сторона А; *б* – сторона Б

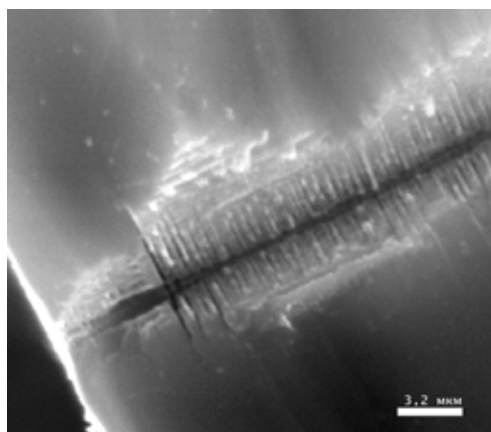
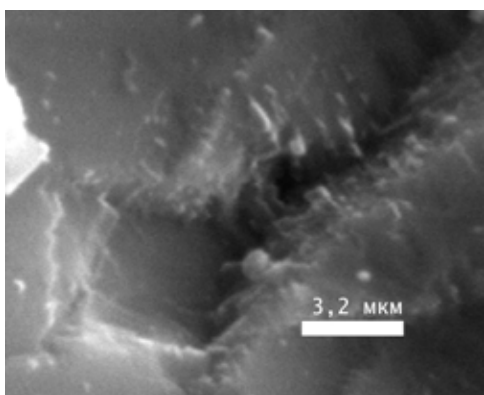
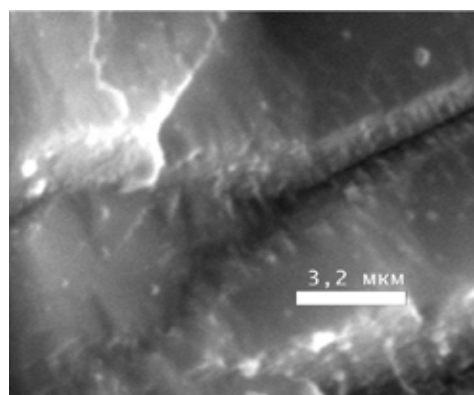


Рис. 6. Микрофотография скола анодированной кремниевой пластины, полученной в ячейке рис. 1, *a* при $j = 35 \text{ мА/см}^2$ и $t = 30 \text{ мин}$ (сторона А)



а)



б)

Рис. 7. Микрофотографии пор анодированной кремниевой пластины, полученной в ячейке рис. 1 при $j = 85 \text{ мА/см}^2$ и $t = 60 \text{ мин}$: *a* – сторона А; *б* – сторона Б

На стороне Б каналы по всей длине имеют одинаковую структуру с ответвлениями (маркировку сторон см. рис. 1, *a*). Заканчиваются поры в глубине кремния не параболой, как это часто отмечается другими исследователями, а сложным образом, но на разных сторонах пластины – практически одинаково (рис. 7, *a* и 7, *б*). Образуются сложные по морфологии каналы (длина до 100 мкм, диаметр основного канала $0,2 \div 0,4 \text{ мкм}$, длина межплоскостных травлений $1,0 \div 2,3 \text{ мкм}$, а их диаметр составляет сотые доли микрона). Эти структуры пористых слоев также не типичны и несколько отличаются от структур пор, полученных авторами других работ в аналогичных условиях, например в [26].

В данной публикации мы показали несколько примеров нетипичных структур пористого кремния. В действительности их получено огромное множество. Авторам работ [12 – 20] удалось связать структуру пористого кремния с такими технологическими параметрами, как время процесса травления [12], плотность тока [13, 14], тип и состав электролита [15], схема

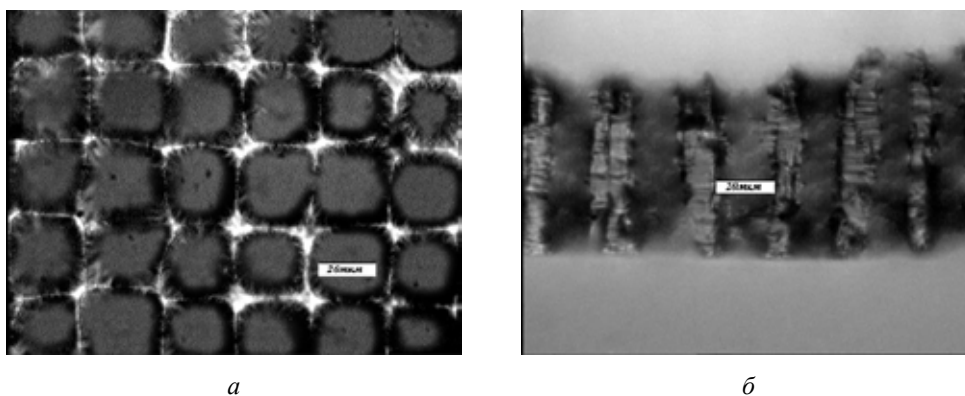


Рис. 8. Микрофотографии регулярных структур на кремнии: *а* – изображение поверхности; *б* – изображение скола

подключения ячейки [15, 17], получить каналы в пористом кремнии различной формы [18] и размеров [19]. Разработанная ими ячейка позволила совместить процессы получения пористого кремния и осаждения в его поры металла [20].

При создании искусственных регулярных структур на основе пористого кремния в работах [27, 28] была продемонстрирована простая безмасочная литографическая технология. Микрофотографии кремниевой мембраны, полученной по такой технологии, представлены на рис. 8, *а* и 8, *б*.

Разработанная технология также требует предварительного формирования «затравочных» центров, как это было описано в работе [23], но отличается от нее отсутствием необходимости окисления поверхности кремния и менее жесткими требованиями к точности изготовления фотошаблона.

По результатам проведенных в [12–20, 27, 28] исследований можно сделать следующий вывод. Несмотря на огромное количество работ по технологии получения и исследованию пористого кремния во всем мире, он не перестает удивлять своей непредсказуемостью и неисчерпаемостью морфологических особенностей. Это позволяет надеяться на возможности новых практических приложений. В студенческих работах [29–31] приведена и конкретная техническая реализация некоторых полученных ими структур. Отработка методик получения и исследования пористого кремния, которые описываются в указанных выше работах, позволит заинтересовать не только специалистов-технологов, но и преподавателей материаловедческого профиля для постановки лабораторных работ.

В настоящее время сделана попытка исследования зависимости морфологических особенностей пористого кремния от конструктивных параметров электрохимических ячеек, в которых формируются пористые слои. Такие параметры, как форма и размеры контрэлектродов, составы электролитов, используемых для жидкостного контакта, конструктивные особенности освещения образцов, схемы подключения ячеек практически не рассматриваются другими исследователями. Далее будут описаны результаты некоторых исследований сформированных структур пористых слоев, полученных с двух сторон кремниевого образца.

Спектральные исследования пористого кремния

В данном разделе приведены исследования пористого кремния по спектрам отражения в видимом диапазоне, спектрам комбинационного рассеяния и ИК-спектрам, проводимые студентами. Об этом было кратко упомянуто тем или иным образом в работах [32–37]. Целью данных исследований стало выявление наличия квантово-размерного эффекта в структурах пористого кремния и определение примесного состава пористого кремния.

Спектры отражения регистрировались на установке спектрофотометрии Specord M400 в диапазоне длин волн 200–900 нм относительно стандартного зеркального покрытия. Источником излучения служила галогеновая лампа марки DKS-SH-150-2. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Спектры комбинационного рассеяния получались на КР-спектрометре Jobin Yvon T64000 с возбуждением аргоновым лазером (длина волны 524,5 нм, мощность 100 mW, на образце – 37 mW). Измерение производили через микроскоп по схеме эксперимента 180 градусов.

ИК-спектры были получены на ИК-фурьеспектрометре фирмы Bruker.

Спектры отражения [31] и КРС [32] регистрировались для двух структур, различающихся размерами пор. Такие структуры были получены одновременно с двух сторон на одном образце за один технологический цикл в ячейке, описанной в [11]. Микрофотографии структур представлены на рис. 9. Структура с порами малых (500 nm) размеров обозначена стороной 1, а структура с крупными (до 5 μm) порами – стороной 2. На стороне 1 присутствовали видимые в оптическом микроскопе следы механических повреждений в виде мелких хаотически расположенных царапин.

Спектры отражения от обеих поверхностей монокристаллического кремния представлены на рис. 10, *а*. Спектры отражения от пористых слоев изображены на рис. 10, *б*, а положение максимумов на них занесено в табл. 1.

В работе [32] осуществлена обработка спектров отражения для исключения на них экстремальных особенностей и показано увеличение ширины запрещенной зоны в пористом крем-

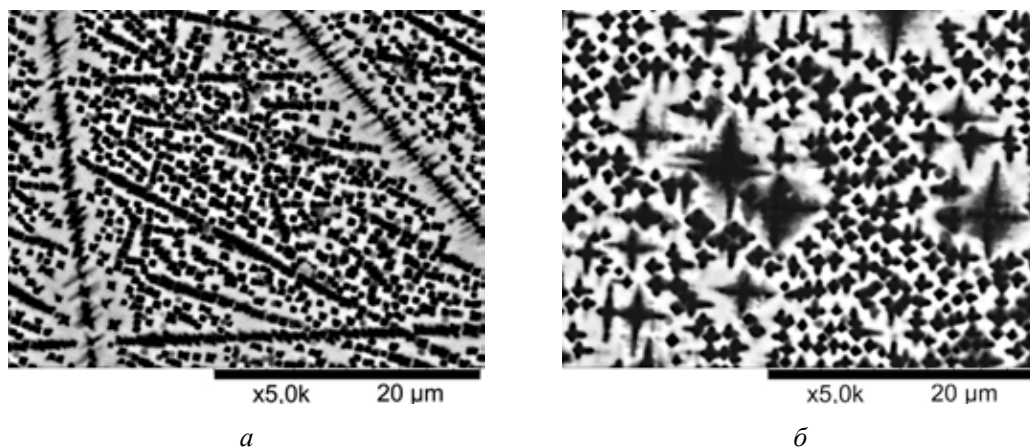


Рис. 9. Микрофотографии двух структур пористого кремния: *а* – сторона 1 (поры с диаметром 500 nm), *б* – сторона 2 (поры с диаметром 5 μm)

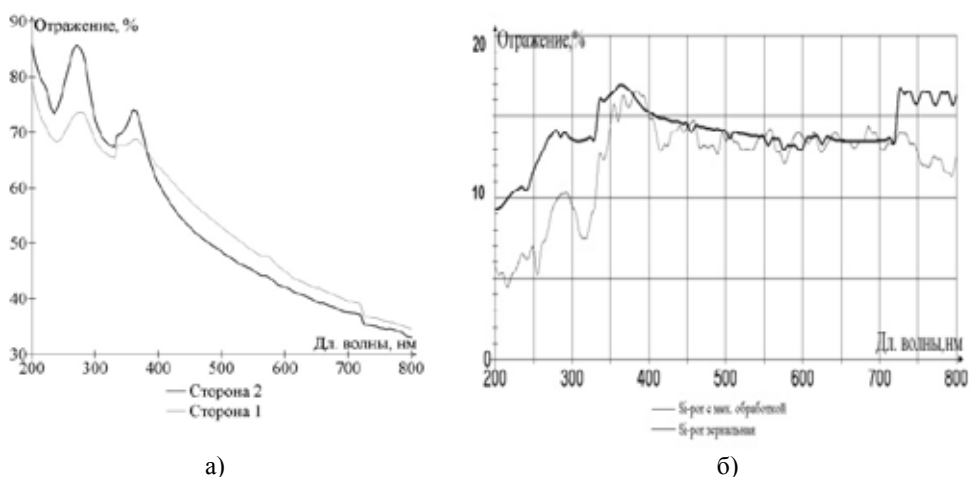


Рис. 10. Спектры отражения кремния относительно стандартной зеркальной поверхности: а – монокристаллического кремния; б – низкоразмерных слоев

Таблица 1. Положение максимумов на спектрах отражения для пористого кремния

Идентификация пиков Si-por, полученных на стороне 1	Идентификация пиков Si-por, полученных на стороне 2
235 нм (5,27 эВ)	235 нм (5,27 эВ)
–	250 нм (4,9 эВ)
290 нм (4,27 эВ)	290 нм (4,27 эВ)
335 нм (3,7 эВ)	335 нм (3,7 эВ)
–	355 нм (3,5 эВ)
365 нм (3,4 эВ)	365 нм (3,4 эВ)
	385 нм (3,2 эВ)

нии, полученном на стороне 1. Как уже сообщалось, увеличение ширины запрещенной зоны свидетельствует о наличии в структурах квантово-размерного эффекта.

КР-спектры для структур рис. 9 представлены на рис. 11 [33]. На этом же рисунке для сравнения изображен КР-спектр монокристаллической кремниевой пластины.

Характерной особенностью полученных спектров является наличие полос не только первого, как это, например, показано в работах [38, 39], но и еще двух последующих порядков. Анализ этих полос может дать дополнительную информацию о структуре пористых слоев. Кроме того, наблюдается необычное усиление интенсивности полос всех порядков от пористого кремния, сформированного на стороне 2. Происходит уширение полос у основания. Анализ полученных КРС позволил авторам работы [33] сделать следующие выводы.

1. У пористого кремния, полученного в определенных условиях, наблюдается деформация энергетических зон (изменение ширины запрещенной зоны), которую связывают с наличием в нем нанокристаллов.

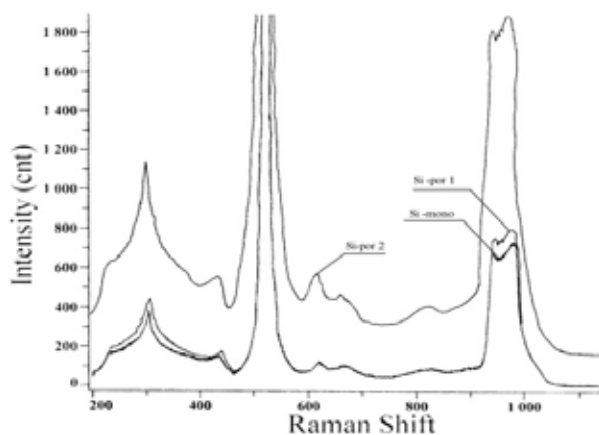


Рис. 11. КРС кремния: Si-моно – монокристаллический кремний; Si-por1 – нанопористый кремний (сторона 1); Si-por2 – макропористый кремний (сторона 2)

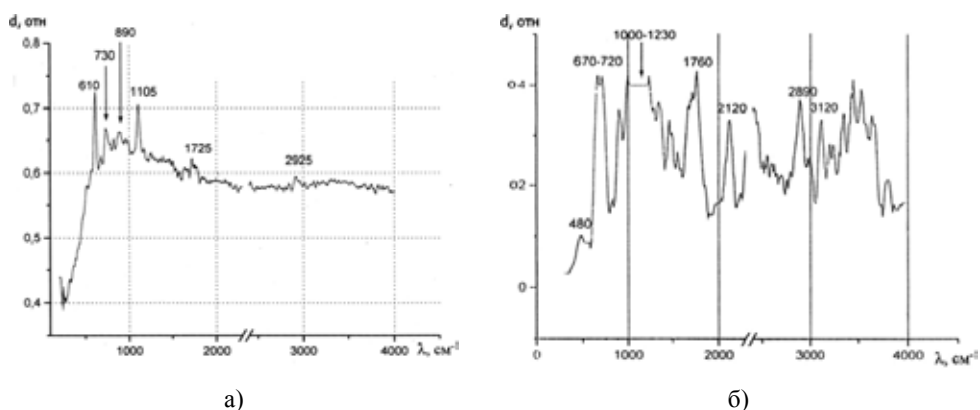


Рис. 12. ИК-спектры поглощения: а – исходного кремния; б – пористого кремния

2. Показанное на спектрах КРС уширение пиков у основания свидетельствует о присутствии в структуре пористого кремния квантовых перегородок, а усиление интенсивности пиков – о наличии макроструктуры в пористом кремнии.

В работах [34–36] были исследованы периодические по толщине кремниевые пористые структуры. Такие структуры были получены многочисленным изменением плотности кратковременно протекающего тока. Это позволило изменять показатель преломления структур от 1,21 до 4,2. Перспективность в получении подобных анизотропных структур авторы связывают с возможностью изготовления на их основе фотонных кремниевых кристаллов.

Исследованиями ИК-спектров [14, 36] выявлено наличие пиков поглощения в трех характерных областях длин волн: 610–740 cm^{-1} ; 1000–1230 cm^{-1} ; 1720–1760 cm^{-1} (рис. 12).

Из анализа многочисленных публикаций других исследователей и сопоставления своих результатов с результатами, описанными в этих публикациях, авторами [14, 36] было установлено быстрое окисление на воздухе пористых слоев. Данное обстоятельство приводит к необходимости проведения более эффективной водородной пассивации поверхности кремниевых

нанокристаллов или необходимости модифицирования их поверхности другими веществами, которые приведут к стабилизации во времени свойств пористого кремния при хранении и эксплуатации.

Таким образом, установлены технологические условия получения нанокристаллического кремния, в котором возможно проявление квантово-размерных эффектов. Именно благодаря этому в таком кремнии будет наблюдаться фотолюминесценция, и он может являться средой для создания оптоэлектронных кремниевых приборов. С другой стороны, свойства такого кремния не стабильны и требуют модифицирования поверхности нанокристаллов. В следующем разделе приведены результаты работ по модифицированию пористого кремния.

Получение и исследование модифицированного пористого кремния

Модифицирование пористого кремния магнитными материалами

Данный раздел посвящен разработке технологии заполнения пор магнитным материалом и исследованию структур, представляющих собой сеть магнитных цилиндров в кремниевой матрице. Перспективность получения таких структур связывается с возможностью создания на их основе устройств для сверхплотной магнитной записи, а также композиционных и гибридных материалов.

В работах [40-46] исследованы магнитные свойства структур, полученных на основе химически осажденных сплавов CoNi(P) , Fe(P) , FeNi(P) при различных концентрациях компонентов в пористый кремний. В этих работах в пластинах монокристаллического кремния (100) перпендикулярно поверхности формировали длинные (150-170 μm) цилиндрические каналы с варьируемым диаметром. Подобные каналы служили основой для формирования ферромагнитных цилиндров. Магнитный материал осаждался в цилиндрах в результате гетерогенной реакции восстановления ионов металла из водного раствора соответствующих солей при использовании в качестве восстановителя гипофосфита натрия (NaH_2PO_2). Температура раствора $T = 80^\circ\text{C}$. Были приготовлены реперные пленки осаждением из того же раствора на полированную поверхность монокристаллического кремния, что дало возможность провести сравнение особенностей магнитных откликов. Модель полученной структуры представлена на рис. 13.

Изучение магнитных свойств синтезированных ферромагнитных цилиндров и планарных покрытий осуществлялось методами ферромагнитного резонанса (ФМР) на стандартном спектрометре ЭПА-2М с частотой 9,2 кГц. Типичные спектры ФМР магнитных структур в различных геометриях эксперимента изображены на рис. 14. Рис. 14, а представляет спектры для магнитной структуры при направлении магнитного поля H перпендикулярно плоскости кремниевой пластины и параллельно магнитным цилиндрам (верхний спектр) и при направлении магнитного поля перпендикулярно цилиндрам (нижний спектр). Рис. 14, б показывает спектры ФМР для пленки, нанесенной на полированную кремниевую пластину, при различных направлениях магнитного поля.

Из анализа полученных на рис. 14 спектров обнаружена магнитная анизотропия изображенной на рис. 13 структуры, ориентированная вдоль направления линейных цилиндров и перпендикулярно плоскости кремниевых пластин. Оцененный размагничивающий фактор этой структуры оказался близким к 2π , т. е. к величине, характерной для идеального ферромагнит-

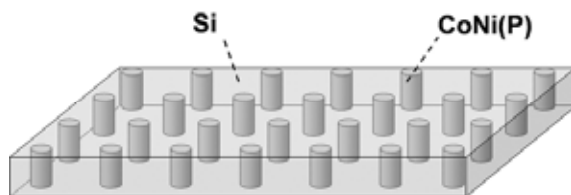


Рис. 13. Модель магнитной структуры, представляющей собой цилиндры магнитного сплава в кремниевой матрице

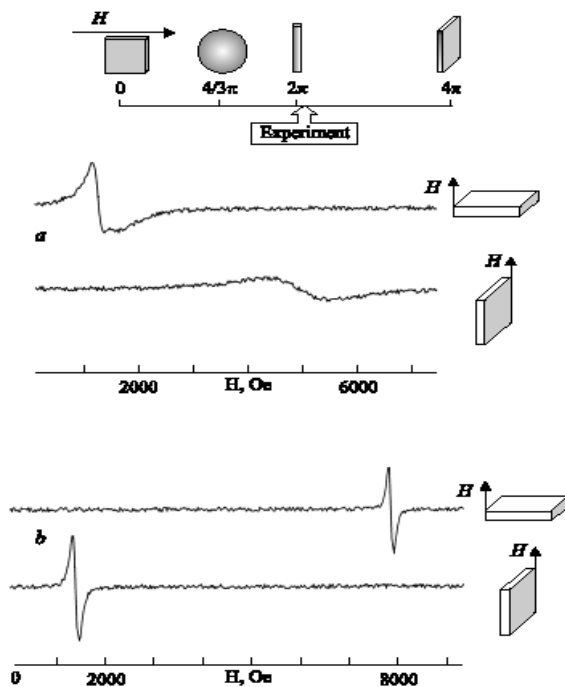


Рис. 14. Спектры ФМР, полученные в различных геометриях эксперимента: *a* – магнитных цилиндров в каналах кремниевой матрицы; *b* – магнитной пленки на полированной пластине монокристаллического кремния

ного цилиндра. Кроме того, магнитный сплав, осажденный в каналы кремниевой матрицы, обладает высокой степенью неравновесности – находится в нанокристаллическом состоянии.

Однако интенсивность пиков на ФМР-спектрах исследуемых магнитных структур зависела от длительности и условий хранения предварительно сформированных кремниевых матриц (пористого кремния). Специально разработанная технология обработки матриц перед химическим осаждением ферромагнитного материала в каналы позволила получать стабильные по интенсивности и хорошо оформленные ФМР-пики.

Для предотвращения деградации свойств кремниевой матрицы было решено совместить технологические стадии получения каналов и осаждения в них магнитного материала. В основу идеи совмещенного метода получения магнитных структур на основе пористого кремния легли следующие известные положения. Во-первых, при электрохимическом осаждении металлических материалов поверхность, на которой получают покрытие, является катодом. Во-

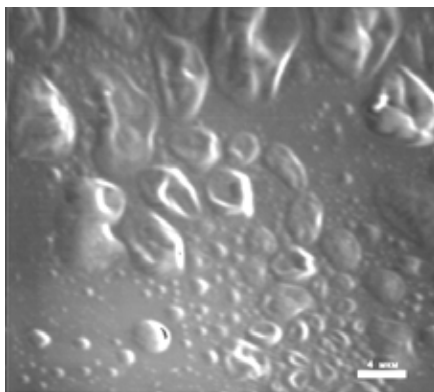


Рис. 15. Микрофотографии кремниевой пластины со структурой на катодной стороне

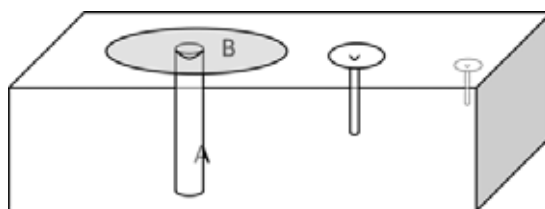


Рис. 16. Схематическое изображение размещения ферромагнитного материала в кремниевой матрице на катодной стороне пластины: А – материал в порах; В – материал на поверхности пластины вокруг пор

вторых, в [10] сообщалось о растворении в растворах плавиковой кислоты таких инертных металлов, как платина и родий, а также о травлении кремния при определенных условиях на катодной стороне пластины. Эти условия выполняются, если анодную поляризацию кремния проводить в разработанной и описанной выше электрохимической ячейке (рис. 1, б).

Процесс травления проходил без освещения кремниевого образца в течение 3 ч в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 55 \text{ мА/см}^2$ в водном растворе плавиковой кислоты ($\text{HF:H}_2\text{O}=1:1$). При этом формировалась структура, изображенная на рис. 15.

На микрофотографии четко видны стохастические скопления пор неопределяемой формы. Вокруг каждой поры есть металлическая пленка, затягиваемая как бы внутрь поры. Поэтому была предложена модель полученного на катодной стороне кремниевой пластины слоя, схематически изображенная на рис. 16.

Спектры ФМР магнитных структур, полученных на катодной стороне кремниевой пластины, представлены на рис. 17.

На приведенных спектрах хорошо выделены пики, соответствующие магнитному материалу, сформированному в виде пленки (В) и в виде цилиндров (А). В отличие от предыдущих спектров, на них присутствуют пики, находящиеся в строго определенном месте, которые нельзя однозначно связать с формой. Возможно, ферромагнитный материал осажден в каналы, находящиеся под двумя разными углами к поверхности пластины. Форма каналов может отличаться от цилиндрической. Может наблюдаться одновременно и то и другое. Однако с большой степенью достоверности из приведенной работы можно сделать следующие выводы:

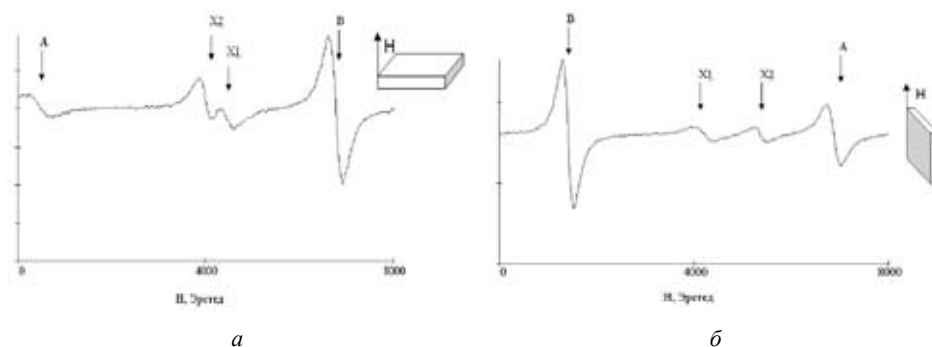


Рис. 17. Спектры ФМР сформированной на катодной стороне кремниевой пластины магнитной структуры, полученные в разных геометриях эксперимента: А – пик, присущий материалу в цилиндре; В – пик, соответствующий материалу пленки; X₁ X₂ – пики, показывающие наличие ферромагнитного материала в порах неизвестной формы

1. Получен ферромагнитный материал в кремниевой матрице в процессе электрохимического травления монокристаллического кремния в водном растворе плавиковой кислоты с катодной стороны пластины.
2. Материал обладает магнитной анизотропией формы.
3. Морфология магнитной структуры, сформированной на катодной стороне кремниевой пластины, отличается от морфологии магнитной структуры, полученной на анодной стороне.
4. При электрохимической обработке в водных растворах плавиковой кислоты механизмы травления монокристаллического кремния с катодной и анодной сторон различны.

Отработка технологических процессов модифицирования и контроля магнитных свойств модифицированного пористого кремния инициировала работы по созданию экспресс-метода определения формы каналов по спектрам ФМР. Этот метод с успехом был применен в [15] при исследовании структуры пористого кремния, полученного в различных электролитах.

Модифицирование пористого кремния

ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза

Алмазные пленки являются перспективным материалом для высокотемпературной и радиационностойкой электроники. Прозрачность в широкой области спектра позволяет использовать эти пленки в качестве просветляющих, одновременно выполняющих функции высококачественных защитных и пассивирующих покрытий. В основном алмазные пленки получают методами синтеза из газовой фазы. Авторы работ [50–53] для формирования толстых пористых алмазоподобных пленок исследовали электрофоретический способ, реализующий простое осаждение ультрадисперсного алмаза (УДА) из суспензий [47]. Для этого ими были рассмотрены вопросы создания высокостабильных суспензий УДА [48], изучены механизм роста пленочных структур УДА на поверхности кремния [49], адгезионные свойства пленочных структур из суспензий наноалмаза [50], влияние концентрации электролита на структуру алмазных пленок [51]. В работе [50] исследованы оптические свойства электрофоретических пленок УДА в области УФ- и ИК-диапазонов.

Рентгеноспектроскопическими исследованиями было доказано наличие в электрофоретических пленках углерода с sp^3 -связями, т.е. алмаза. Электронная микроскопия продемонстрировала пористую структуру пленок. Их толщина составляла 300 нм. Однако для получения пленок авторам пришлось проявить терпение и овладеть определенными навыками. Но им не удалось решить главную проблему при получении электрофоретических алмазных пленок – проблеме удовлетворительной адгезии пленки к материалу подложки для исключения отслаивания алмазного покрытия. Надо отметить, что данная проблема присуща всем без исключения методам осаждения алмазных пленок. Одним из способов решения проблемы может быть механическое закрепление пленки с материалом подложки по принципу замка (защелки). Для этого необходимо в подложке сформировать поры или каналы, в которых будет находиться часть материала алмазного покрытия. Данная идея была выдвинута авторами работы [53]. Впоследствии идея внедрения наноалмаза в поры или каналы кремниевых матриц приобрела другую направленность.

Так, с точки зрения фотолюминесцентных свойств очень интересен пористый кремний, модифицированный различными формами углерода. Последующая термическая обработка такого модифицированного кремния приводит к образованию кристаллитов карбида кремния SiC. В карбидизированном пористом кремнии значительно увеличивается интенсивность фотолюминесценции и задерживается процесс деградации светоизлучающих центров [54, 55]. Кроме того, в полупроводниковой микроэлектронике карбид кремния считается широко распространенным материалом с повышенной радиационной, тепловой и химической стойкостью.

Авторам работы [56] впервые удалось, применяя электрофоретический способ осаждения УДА из суспензии, полностью заполнить глубокие каналы сложной морфологии наноалмазом. Это стало возможным благодаря использованию наноалмаза с модифицированной поверхностью [57, 58].

Модифицирование пористого кремния жидким кристаллом

В настоящее время большое внимание уделяется изучению диэлектрической проницаемости (ДП) полярных жидких кристаллов (ЖК), капсулированных в пористые матрицы. Такие исследования важны, во-первых, для фундаментальной науки, поскольку позволяют оценить влияние сильного текстурирования ЖК-стенками пор на их физические свойства. Во-вторых, поровые композитные материалы представляют интерес для их применения в технике, в том числе для создания управляемых СВЧ-устройств. В качестве матриц, заполняемых ЖК, значительное распространение получил ПК. В работе [59] рассмотрены вопросы заполнения пористого кремния ЖК 4-*n*-октил-4-цианобифенил (8СВ), диэлектрические свойства которого хорошо изучены. Заполнение пор осуществлялось из изотропной фазы ЖК при температуре 50 °С в течение 1 ч. Было установлено, что ЖК в порах находится в частично упорядоченном состоянии с направлением «директора» параллельно стенкам пор. Поворотом «директора» можно управлять электрическим полем. В этой же работе рассмотрены различные измерительные ячейки и показана перспективность диэлектрических исследований ЖК в матрице пористого кремния с помощью микрополосковой техники.

В настоящее время проводится отработка методики исследования электрофизических параметров как пористых, так и композиционных материалов, созданных на основе пористого кремния [60].

Заключение

Пористый кремний является материалом с легко управляемыми параметрами. Соответствующий выбор режимов его получения и термообработки обеспечивает формирование в монокристаллическом кремнии областей, обладающих диэлектрическими или проводящими свойствами. При этом решается одна из основных технологических проблем современной электроники – сохранение планарности рабочей поверхности пластины.

Процесс получения пористого кремния хорошо совместим с традиционными базовыми операциями планарно-эпитаксиальной технологии на кремнии, просто реализуется и может быть автоматизирован.

На основе пористого кремния возможно формирование огромного количества композиционных материалов. Варьированием структуры кремниевых матриц и использованием различных наполнителей достижимы самые невероятные свойства этих материалов, в которых нуждается наноэлектроника.

Поэтому работы, связанные с получением и исследованием пористого кремния, можно считать важным направлением в развитии кремниевых технологий современной электроники.

Авторы публикации выражают благодарность Р.С. Исхакову, Н.А. Дрокину, Л.А. Чекановой, С.В. Комогорцеву, А.П. Пузырю, В.Я. Корецу, О.В. Семенову, Г.М. Зеер, А.Н. Кожурину за их помощь, наставничество, руководство научными работами студентов, магистрантов, аспирантов, чьи работы были представлены в данной статье.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России» и Программы развития Сибирского федерального университета.

Список литературы

1. Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. – 1990.-Vol. 57, №10.- P. 1046-1048.
2. Ghannam M.Y., Abouelsaood A.A., Nijs J.F. //Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000,60, 105 .
3. Baratto C., Faglia G., Comini E., Sberveglieri G., Taroni A., La Ferrara V., Quercia L., Di Francia G. // Chemical, 2001, 77(1-2), 62.
4. Старков В.В. // Микросистемная техника – 2005. – №2. – С.24-27.
5. Аристова В.В., Шабельников Л.Г., Старков В.В. и др. // Микросистемная техника – 2001. – №8. – С.39-42.
6. Griming U., Lehmann V., Ottow S. // Appl. Phys. Lett. 1996. 68 (6). P. 747-749.
7. Старков В.В., Конли И., Престинг Х. и др. // Микросистемная техника. – 2002.- №2. – С.34-38.
8. Кашкаров П.К. // Соросовский Образовательный Журнал. 2001. № 1. С. 102-107.
9. Зимин С.П. //Соросовский образовательный журнал. 2004. Т.8. №1. С. 101 – 107.

10. Зимин С.П., Преображенский М.Н., Зимин Д.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 1. С. 24-29.
11. Метелкин Ю.С., Пацков А.В., Жарников Д.А., Юзова В.А. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под. ред. А.И. Громыко, А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. С. 314 – 317.
12. Вайтузин О.П., Фоменко Н.А., Верпатова М.С., Юзова В.А. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под. ред. А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003, С. 346.
13. Юзова В.А., Фоменко Н.А., Степанов С.В., Вайтузин О.П. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (Третьи Ставеровские чтения): Материалы Всероссийской научно-технической конференции, 23-24 октября 2003. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. С. 218-219.
14. Матвеев С.А., Семенова О.В., Юзова В.А., Паршин А.С. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под. ред. А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. С. 334-336.
15. Юзова В.А., Михеева Т.В, Суворова В.В., Гизатулина А. М. // Высокоэнергетические процессы и наноструктуры (Ставеровские чтения): Материалы Всерос. конф. с международным участием. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. С.211-213.
16. Фоменко Н. А., Юзова В. А., Верпатова М. С., Митин А. А. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (Третьи Ставеровские чтения): Материалы Всерос. научно-техн. конф., 23-24 октября 2003. Красноярск ИПЦ КГТУ, 2003. С. 216-217.
17. Фоменко Н.А., Митин А. В., Семенова О. В., Юзова В. А. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под ред. А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. С. 341-343.
18. Юзова В.А., Угрюмов В.А., Пузырь А.П., Бондарь В.С. , Зеер Г.М., Митин А.А. // Сб. тез. докл. совещания «Кремний 2004» (Иркутск, 5-9 июля 2004 г.) Иркутск: Издательство Института географии СО РАН, 2004. С. 188.
19. Юзова В.А., Черемных Н.П., Угрюмов А.В. // Современные проблемы радиоэлектроники. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004. С.176-177.
20. Юзова В.А., Исаков Р.С., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Суворова В.В. // Высокоэнергетические процессы и наноструктуры (Ставеровские чтения). Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. С.208-211.
21. Бучин Э.Ю., Постников А.В., Проказников А.В., Световой В.Б., Чурилов А.Б. // Письма в ЖТФ. 1995. Т.21. Вып.1. С.60-65.
22. Вяткин А.Ф., Гаврилин Е.Ю., Горбатов Ю.Б. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 1. С 35 – 38.
23. Старков В.В. Старостина Е.А., Колли И. и др. // Микросистемная техника. 2001. № 8. С.34 – 38.
24. Кузнецов В.С., Проказников А.В. // Письма в ЖТФ. 1999. Т.25. Вып.6. С.81-88.
25. Smith R.L., Collins S.D. // Appl. Phys, 71(8), 15 April 1992, P1-22.
26. Горячев Д.Н., Беляков Л.Б., Сресели О.М. // ФТП. Т. 34. Вып. 9. С. 1130 – 1134.
27. Ковалев С.С., Пацков А.В., Юзова В.А. // Современные проблемы радиоэлектроники. Красноярск: СФУ ПИ, 2007. С.450-452.
28. Юзова В.А., Ковалев С.С., Фенькова Н.Б. // Современные проблемы радиоэлектроники / Ред. А.И. Громыко, А.В. Сарафанов. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. С.255- 258.

29. Исхаков Р.С., Юзова В.А., Чеканова Л.А., Корец А.Я., Комогорцев С.В., Пузырь А.П., Семенова О.В. // Современные проблемы радиоэлектроники. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004. С. 84.

30. Юзова В.А., Семенова О.В., Шепов В.Н. // Сб. тез. докладов совещания «Кремний 2004» (Иркутск, 5-9 июля 2004 г.). Иркутск: Издательство Института географии СО РАН, 2004. С. 184.

31. Юзова В.А., Угрюмов А.В., Черемных А.П., Пузырь А.П. // Современные проблемы радиоэлектроники. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2005. С. 364-367.

32. Юзова В.А., Дзюба В.А., Жарников Д.А. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. 5 Ставеровские чтения: Труды научно-техн. конф. 15 -16 октября 2009 г., Красноярск /Под ред В.Е. Редькина. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. С.195 – 199.

33. Харлашин П.А., Рыбников М.К., Жарников Д.А., Дзюба В.А., Ляйком Е.А., Юзова В.А., Семенова О.В. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под ред. А.И. Громыко, Г.С. Патрина. Красноярск: ИПК СФУ, 2010. С. 206 – 209.

34. Харлашин П.А., Полюшкевич А.В., Московских М.С., Меркушев Ф.Ф., Сакун Е.А. Семенова О.В., Корец А.Я. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под ред. А.И. Громыко, Г.С. Патрина. Красноярск: ИПК СФУ, 2010. С. 209 – 213.

35. Харлашин П.А., Московских М.С., Полюшкевич А.В., Семенова О.В., Корец А.Я. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под ред. А.И. Громыко, А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. С. 307 – 311.

36. Харлашин П.А., Полюшкевич А.В., Семенова О.В., Корец А.Я. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. / Под ред. А.И. Громыко, А.В. Сарафанова. Красноярск: ИПК СФУ, 2008. С. 270 – 273.

37. Юзова В.А., Семенова О.В. // Вестник КГУ. Физико-математические науки. 2003. Вып. 3. С. 86 – 88.

38. Компан М.Е., Кузьминов Е.Г., Кулик В.Б., Новак И.И., Беклемышев В.И. //Письма в ЖЭТФ. Т. 64. Вып.10. С.695 – 700.

39. Булах Б.М., Джумаев Б.Р., Корсунская Н.Е. и др. //ФТП, 2002. Т.36. Вып. 5. С. 587 – 591.

40. Юзова В.А., Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Семенова О.В., Фоменко Н.А. // Сб. тез. докладов совещания «Кремний 2004» (Иркутск, 5-9 июля 2004 г.). Иркутск: Издательство Института географии СО РАН, 2004. С. 190.

41. Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Балаев А.Д., Юзова В.А., Семенова О.В. // Новые магнитные материалы микроэлектроники: Сб. науч. труд. XVII международной школы-семинара. М., 2002. С 324-325.

42. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V., Chekanova L.A., Yuzova V.A., Semenova O.V. // Advanced materials with collective electronic phenomena. / VI Bilateral Russian – German Symposium ” Physics and Chemistry of advanced materials”. Novosibirsk, 2002. P. 94.

43. Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Юзова В.А., Комогорцев С.В., Семенова О.В. // Кремний 2006: Сб. тр. 3-го Российского совещания по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структурного совершенства. Красноярск: Из-во Института физики СО РАН, 2006. С.83.

44. Исхаков Р.С., Юзова В.А., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Семенова О.В., Полочанина С.В. // Наноструктурные материалы- 2007. Беларусь-Россия: Сб. тезисов 4-го Международного семинара 13-16 марта 2007. Новосибирск, 2007. С. 159.
45. Юзова В.А., Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Комогорцев С.В., Суворова В.В. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. 4 Ставеровские чтения: Труды научно-техн. конф. 28 -29 сентября 2006 г., Красноярск /Под ред. В.Е. Редькина. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. С. 208-211.
46. Исхаков Р. С., Комогорцев С. В., Чеканова Л. А., Балаев А. Д., Юзова В. А., Семенова О. В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 7. С. 1-9.
47. Барашков В.А., Захаров А.А., Юзова В.А. / Вестник КГТУ. Вып. 14. Теплообмен и гидродинамика /Под ред. Ю.В. Видина, В.А. Кулагина. Красноярск: КГТУ, 1998. С.223–232.
48. Юзова В.А. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (Ставеровские чтения): Труды научно-техн. конф. 5 -7 октября 1999 г., Красноярск /Под ред В.Е. Редькина. Красноярск: КГТУ, 1999. С.176 – 177.
49. Семенова О. В., Юзова В. А., Барашков В. А., Паршин А. С., Вайтузин О. П. / Высокоэнергетические процессы и наноструктуры (Ставеровские чтения): Материалы межрегион. конф. с междунар. участием / Под ред. В.В. Слабко. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. С 56-57.
50. Семенова О. В., Юзова В. А., Корец А. Я., Миронов Е. М. / Высокоэнергетические процессы и наноструктуры (Ставеровские чтения): Материалы межрегион. конф. с междунар. участием / Под ред. В.В. Слабко. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. С 58-59.
51. Угрюмов А.В., Юзова В.А. / Решетневские чтения: Тез. докл. VII Всерос. науч. конф., посвященной памяти Генерального конструктора ракетно-космических систем академика Решетнева М.Ф. (10-13 ноября 2003, г. Красноярск)/СибГАУ. Красноярск, 2003. С. 111-112.
52. Семенова О. В., Юзова В. А. //Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (3 Ставеровские чтения): Материалы Всерос. научно-техн. конф., 23-24 октября 2003. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. С. 202-205.
53. Юзова В.А., Пузырь А.П. //Сб. тезисов 4-го Международного семинара «Наноструктурные материалы- 2007. Беларусь-Россия». 13-16 марта 2007, Новосибирск 2007, С.90.
54. Костишко Б.М., Атажанов Ш.Р., Миков С.Н. Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 16. С.24-30.
55. Сресели О.М., Горячев Д.Н., Беляков. Л.В., Вуль С.П., Захарова И.Б., Алексеева Е.А. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 1. С.124- 127.
56. Юзова В.А., Пузырь А.П // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 10. С. 34-38.
57. Пузырь А.П., Бондарь В.С. Патент RU 2252192 С2. МПК С01 В36/06. БИ 15 (2005).
58. Пузырь А.П., Бондарь В.С. Патент RU 2258671 С2. МПК С01 В36/06. БИ 23 (2005).
59. Дрокин Н.А., Юзова В.А., Тимашов В.А. // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо 2008): Сб. трудов 18 Междунар. Крымской конф. Севастополь, 8-12 сентября 2008 г.: В 2 т. Севастополь: Вебер, 2008. Т.2, С. 745-748.
60. Дрокин Н.А., Юзова В.А., Кокоуров Г.А., Харлашин П.А. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. № 9/2. С.190 – 192.

Development Technology of Creation and Research Porous Silicon

**Vera A. Yuzova,
Alexsandr A. Levitsky and Pavel A. Harlashin**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia*

Work represents the review of the researches spent within the limits of the Federal target program «Integration of a science and higher education of Russia» students and post-graduate students under a joint scientific management of teachers «Device designs and a nanoelectronics» department and employees of institute of physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science in the field of actual technological directions micro- and nanoelectronics – development creation of porous silicon technology. The purpose of the given researches consists in working out of silicon materials and the structures possessing new stable properties which will allow to expand in the near future considerably a range of existing devices properties for modern microelectronics and which will promote creation of original devices.

Keywords: porous silicon, silicon structures, silicon technology, micro- and nanoelectronics.
