

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР

В.А. Юзова, О.В. Семенова \*

*Статья посвящена актуальной теме создания перспективных наноразмерных структур для современных направлений в микроэлектронике и наноэлектронике. В работе приведены экспериментальные результаты по получению и исследованию кремниевых наноструктур. Методом оптической микроскопии изучено влияние режимов электрохимической обработки на структуру поверхности кремниевых подложек. Выявлены особенности формирования пористой структуры на кремнии. ИК-спектроскопией изучен химический состав полученных наноструктур*

В последнее время все большее внимание ученых привлекают альтернативные методы производства наноразмерных структур - выращивание органических полимеров с переносом заряда и пористое электрохимическое анодирование. Особый интерес вызывает процесс пористого анодирования кремния. Этот процесс существенно отличается от традиционных технологий производства микроэлектронных интегральных схем, использующих высокий вакуум и напряжения разгона ионных пучков в несколько киловольт. Пористые кремниевые структуры могут быть использованы для создания нового поколения наноразмерных приборов. В частности, они являются эффективными эмиттерами оптического излучения для плоских экранов и элементов оптического межсоединения СБИС. Пористый оксид кремния с упорядоченными цилиндрическими порами используется для создания новых дифракционных материалов и в качестве матрицы для создания наноразмерных полупроводниковых островков квантовых одноэлектронных устройств [1].

В данной работе проведен комплекс исследований, связанный с отработкой режимов электрохимической обработки поверхности монокристаллического кремния и изучено их влияние на морфологию и химический состав поверхности кремниевых наноструктур.

Слои пористого слоя формировались анодным растворением в водных растворах плавиковой кислоты. В качестве образцов использовались подложки монокристаллического кремния дырочного типа проводимости марки КДБ - 10. Анодное травление осуществлялось в однокамерной электрохимической ячейке, обеспечивающей высокую однородность токоподвода к пластине.

Структура модифицированной поверхности кремния исследовалась на оптическом микроскопе типа «JENAVERT» с компьютерной обработкой микрофотографий. Микроскоп позволял производить исследования при увеличении в 250 и 630 раз. Анализ химического состава поверхности анодированного кремния, а также контроль толщины пористых слоев проводили с помощью спектрографа SPECORD M-82 и интерферометра МИИ-7.

Известно, что получение кремниевой пористой наноструктуры зависит в основном от оптимальной концентрации ионов фтора, присутствующих на поверхности кремния, которая лимитируется концентрацией плавиковой кислоты в воде, плотностью тока, величиной подводимого напряжения и длительностью процесса анодирования.

Образцы с хорошей воспроизводимостью параметров по однородности и равномерности распределения пор удалось получить при соотношении  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ . Однако при плотности тока ниже  $80 \text{ mA/cm}^2$  наряду с получением небольшого количества пор происходит растравливание поверхности кремния, о чем свидетельствуют фигуры травления, представленные на рис. 1, а. При плотностях тока, превышающих  $200 \text{ mA/cm}^2$ , идет процесс электрополировки (рис. 1, б), и только в диапазоне изменения плотности тока от  $100$  до  $200 \text{ mA/cm}^2$  и времени анодной обработки в пределах 30-60 мин возможно получение пористой наноструктуры в кремнии (рис. 2, а и 2, б). Замечено, что величина пористости наноструктуры и ее однородность зависят не только от режимов анодирования, но и от степени дефектности исходной поверхности монокристаллического кремния. На рис. 2, а четко видны поры, преимущественно расположенные на механических повреждениях поверхности (рисках). Таким образом, слои пористого кремния, полученные на механически активированной поверхности кремния, отличаются высокой однородностью и равномерностью расположения пор по всей поверхности подложки, а также достаточно высокой плотностью пористой структуры. Авторы работы [1] также отмечают, что хемосорбция фтора происходит именно на химически активных местах поверхности, таких как атомные ступеньки или поверхностные дефекты, что сказывается на замедлении скорости роста естественного окисла кремния, способствуя протеканию процесса образования пористой структуры.

На рис. 2, б хорошо видна цилиндрическая форма пор, имеющих практически одинаковый диаметр. Замечено, что величина плотности тока является критическим параметром, которая в большей степени влияет на процесс анодирования и структуру поверхности кремния.

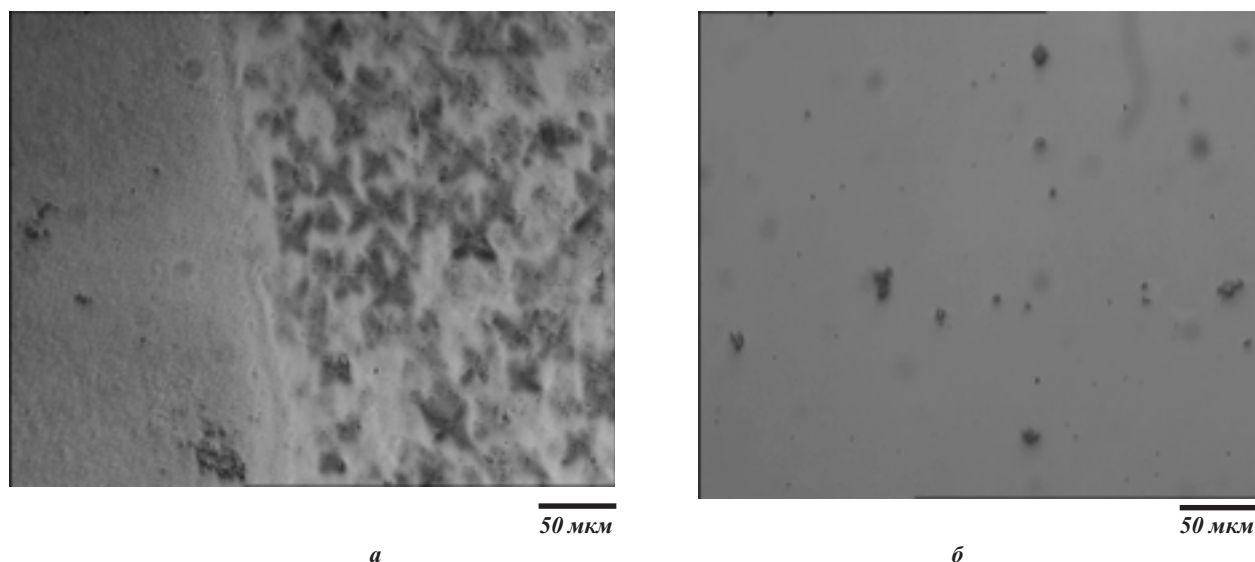


Рис. 1. Микрофотографии поверхности кремния после анодирования в режиме:  
а – селективного травления; б – электрополировки

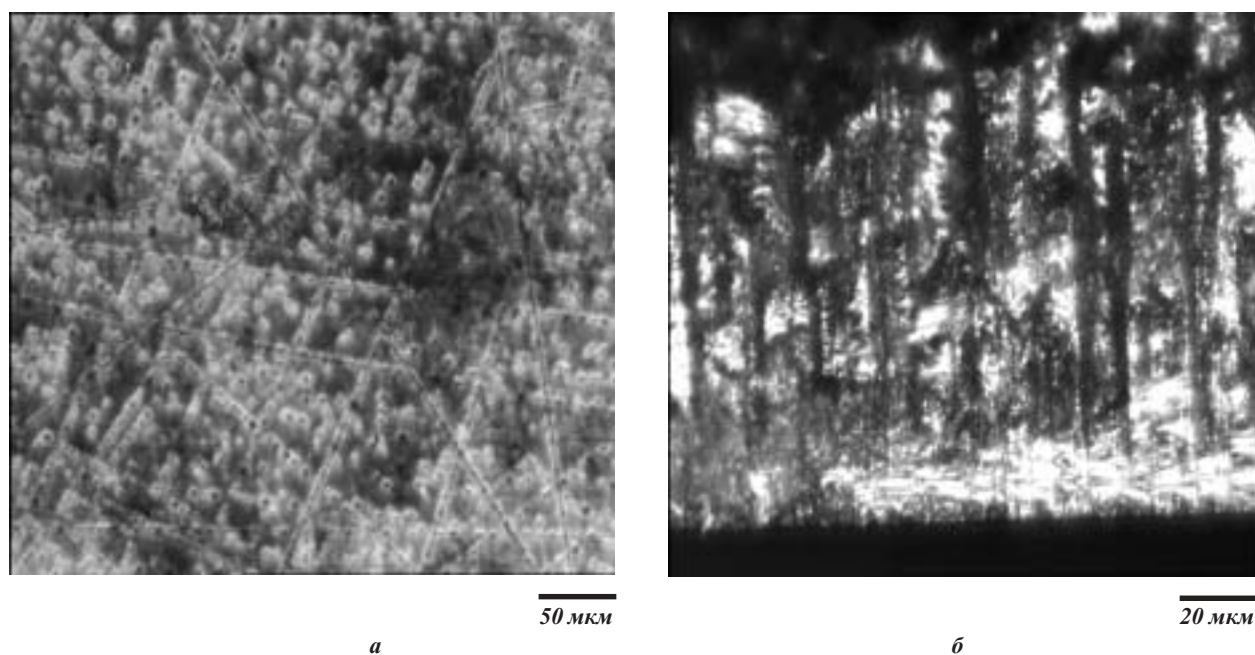


Рис. 2. Микрофотографии кремниевой наноструктуры: а - поры на поверхности; б - поры на сколе

Изменения величины рабочего напряжения и времени обработки увеличивает или замедляет интенсивность процесса. Следует также отметить, что с увеличением плотности тока при одинаковых концентрациях электролита толщина и пористость кремниевых наноструктур уменьшаются.

Анализ ИК-спектров поглощения образцов исходного кремния и содержащего пористый слой (рис. 3, а и 3, б) показал наличие пиков поглощения в трех характерных областях длин волн:  $610\text{--}740\text{ см}^{-1}$ ;  $1000\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ ;  $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ .

Пики поглощения в области  $610\text{--}740\text{ см}^{-1}$  соответствуют полосам собственного поглощения кристаллического кремния и связи Si–H.

Спектральная область  $1000\text{--}1230\text{ см}^{-1}$  соответствует связи Si–O. Полоса поглощения  $1720$  и  $1760\text{ см}^{-1}$  связана, скорее всего, с валентными C=O колебаниями в составе карбонильной группы.

Однако характер пиков существенно различен. В наноструктуре пористого кремния интенсивность в областях  $1000\text{--}1230\text{ см}^{-1}$  и  $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$  соизмерима с интенсивностью пика в области  $670\text{--}720\text{ см}^{-1}$ . Высокое содержание Si-O и C=O связей на поверхности пористого кремния указывает на протекание процессов релаксации и окисление поверхности.

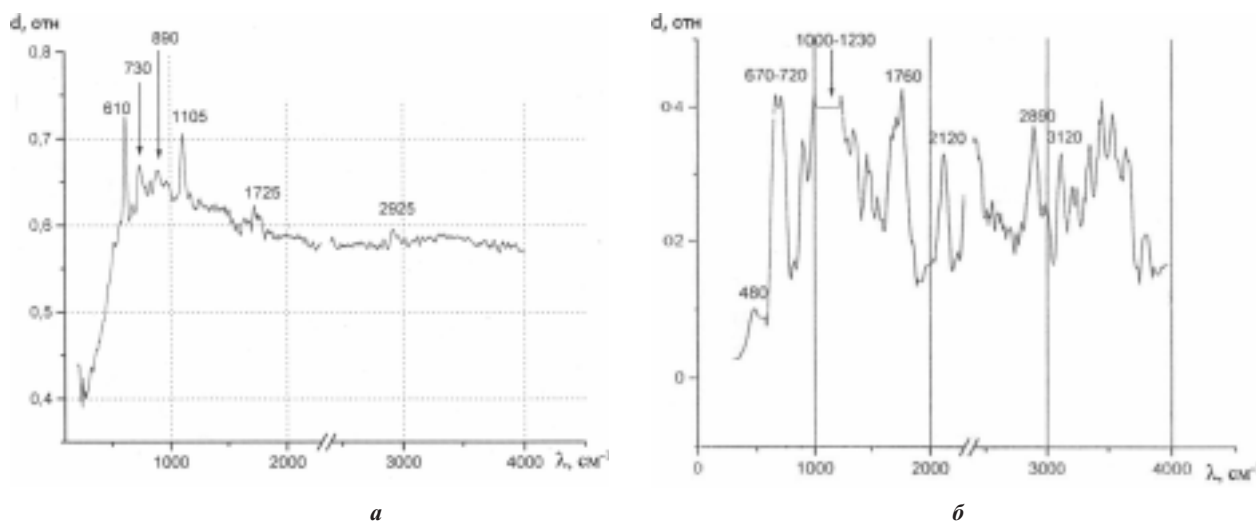


Рис. 3. ИК – спектры поглощения: а – исходного кремния; б – пористого кремния

Высокая интенсивность пика поглощения при  $\lambda=2120 \text{ см}^{-1}$  авторами работы [3] объясняется наличием гидроксильных групп, характерных для структуры пористого кремния. Однако повышенное содержание гидроксильных групп образцов пористого кремния может также указывать на более высокое окисление его поверхности при комнатной температуре на воздухе после контакта с плавиковой кислотой. Пик в спектральной области  $2890 - 2940 \text{ см}^{-1}$  может быть связан с валентными C–H колебаниями. В спектрах образцов кремниевой наноструктуры присутствуют также пики в области  $3100 - 3500 \text{ см}^{-1}$ , связанные с валентными O–H колебаниями молекул воды. Повышенная флуктуация оптической плотности в ИК-спектре, представленном на рис. 3, б, указывает на высокую пористость полученной структуры.

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

- отработана технология получения наноструктур на образцах монокристаллического кремния, позволяющая регулировать диаметр и глубину пор, плотность их распределения;
- оптическими исследованиями определена цилиндрическая форма пор;
- спектральными исследованиями выявлены характерные для пористого слоя кремния валентные колебания типа Si – Hx ( $x=1-3$ ) в спектральной области  $2100 - 2500 \text{ см}^{-1}$  и маятниковые колебания Si – Hx ( $x=1-3$ ) в спектральной области  $600-800 \text{ см}^{-1}$ ;
- установлено быстрое окисление на воздухе пористых слоев, что приводит к необходимости проведения более эффективной водородной пассивации поверхности кремниевых нанокристаллов, которая обеспечивает повышенную гидрофобность поверхности и приводит к стабилизации во времени химических свойств поверхности пористого кремния при хранении на воздухе в нормальных условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов С.А., Караванский В.А., Сорокин И.Н., Мельник Н.Н., Подзоров В.В., Сорокин И.Н. Изменение механизма формирования слоев пористого кремния при анодной поляризации / Электрохимия.- Т. 33.- 1997.- № 9.
2. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике // Зарубежная электронная техника. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1978.- № 15.-С. 3-46.
3. Гаврилов С.А., Караванский В.А., Сорокин И.Н. Влияние состава электролита на свойства слоев пористого кремния // Электрохимия.- Т. 35.- 1999.- № 7.

#### OBTAINING AND RESEARCH OF SILICON NANOSTRUCTURES

V. A. Yusova, O. V. Semenova

*The article is devoted to a actual subject to create the perspective nanostructures for modern directions in microelectronics and nanoelectronics. There are some experimental outcomes concerning the obtaining and the studying of silicon nanostructures. To influence the kind of surfacing of silicon wafers on properties of nanostructures was investigated by the method of optical study. The features of formation of the nanostructures obtained on silicon wafers are detected. The elemental composition of the obtained nanostructures by an IR-spectroscopy is studied.*