

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ СТАРЫХ МАТЕРИАЛОВ: КРЕМНИЙ И КАРБИД КРЕМНИЯ

Н.Латухина, к.т.н. natalat@yandex.ru,
В.Чепурнов, к.т.н., Г.Писаренко, к.т.н.

Прогресс в развитии современной полупроводниковой электроники связан с освоением новых полупроводниковых материалов, главным образом нанокристаллических полупроводников с эффективными электрофизическими и эксплуатационными показателями. Один из таких материалов – пористый кремний (ПК), который обладает уникальными физико-химическими свойствами и в то же время является одним из самых распространенных материалов в природе. Это делает его перспективным для многочисленных применений не только в электронике, но и в энергетике, технологии полупроводников, в медицине. Возможность использовать ПК как основу композитных материалов или как подложку для роста гетероструктур еще больше расширяет спектр его приложений. Применение ПК в гетероструктурах карбид кремния на кремнии позволяет практически решить проблему согласования кристаллических решеток гетеропары и поднять качество структур. Однако, несмотря на то, что ПК известен несколько десятилетий, существует ряд трудностей как в получении пористых слоев с воспроизводимыми структурными и электрофизическими параметрами, так и в тестировании подобных структур. Поэтому проблема поиска оптимальных методов изготовления и исследования ПК по-прежнему актуальна.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ЕГО СВОЙСТВА

Пористый кремний представляет собой монокристалл кремния, пронизанный сетью многочисленных пор (рис.1). Этот материал был впервые получен в середине 1950-х годов при анодной электрохимической обработке (электрополировке) монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты. В ходе травления было обнаружено, что при низкой плотности анодного тока и высокой концентрации кислоты в электролите вместо электрополировки наблюдается формирование на поверхности кремния

окрашенных пленок, которые имеют в своем объеме сеть мельчайших пор. Со временем пористую структуру кремния научились получать и другими способами: простым химическим травлением, лазерной абляцией, ионной или протонной бомбардировкой. В соответствии с существующей классификацией пористый кремний по среднему поперечному размеру пор R подразделяется на микропористый ($R \leq 2$ нм), мезопористый ($2 \text{ нм} < R < 50$ нм) и макропористый ($R > 50$ нм).

Основной параметр любого пористого материала – показатель пористости Π , определяющий долю объема материала, занятую порами: $\Pi = (\rho_{\text{Si}} - \rho_{\text{por}}) / \rho_{\text{Si}}$,

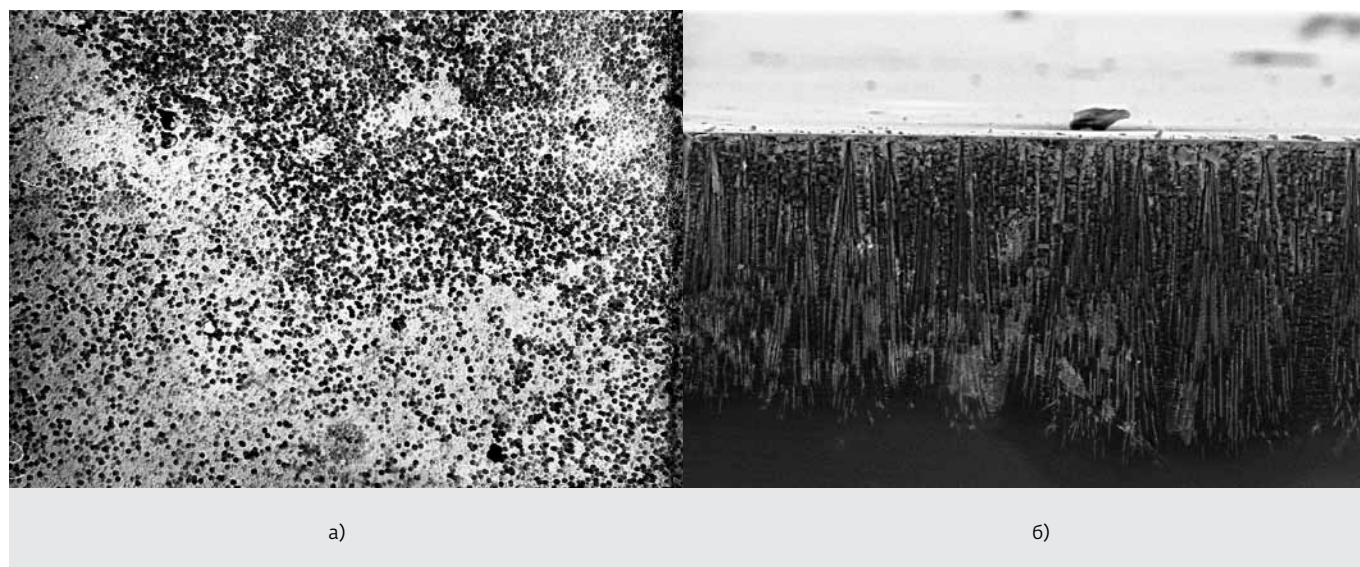


Рис.1. Поверхность (а) и поперечный зеркальный скол (б) кремниевой пластины со слоем пористого кремния. Средний диаметр колоннообразных пор 0,2 мкм, толщина пористого слоя (глубина пор) ~100 мкм

где ρ_{Si} и ρ_{por} – плотности монокристаллического и пористого кремния соответственно. Для пористого кремния значения показателя П могут находиться в необычайно широком интервале – от 5 до 95%. Когда объем, занимаемый порами, невелик (5%), материал по своим свойствам близок к кристаллическому кремнию. При больших значениях показателя картина существенно меняется, и пористый кремний проявляет новые свойства, многие из которых уникальны [1, 2].

Традиционный метод формирования пор – электрохимическое травление монокристаллического кремния в этаноловом растворе плавиковой кислоты, при этом анодом служит кремниевый электрод, катодом – платиновая пластина. Согласно различным моделям, зарождение пор может начинаться на микроуглублениях, дефектах структуры, механически напряженных участках или локальных возмущениях потенциального поля поверхности. Со временем появившиеся поры растут вглубь анода за счет дрейфа дырок к кончикам пор, где напряженность электрического поля выше. В результате толщина пленок пористого кремния в зависимости от времени травления может изменяться от нескольких микрон до сотен. Размер и геометрия пор могут быть самыми разнообразными, что и обуславливает многообразие свойств пористого кремния.

Поскольку начальный этап зарождения пор практически не контролируется, один из главных недостатков образцов ПК – довольно слабая воспроизводимость результатов. Поперечный

размер пор зависит от плотности тока и длительности анодирования, дополнительной подсветки, состава электролита, уровня и вида легирования кремния и т.п. Выход из этой ситуации – травление поверхности с заранее созданными затравками порообразования. При этом если на поверхности кремниевой пластины заранее сформирован регулярный рельеф, можно получить упорядоченную структуры пор [3]. Такие упорядоченные структуры пористого кремния могут использоваться для улучшения параметров кремниевых фотопреобразователей (ФЭП) [4].

ФЭП НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Абсолютный предельный КПД фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе монокристаллического кремния составляет 25–27%. Максимальное значение КПД кремниевых солнечных элементов получают в кремниевой структуре с поверхностным рельефом в виде пирамид, покрытых слоем окисла [5] оптимальной толщины ("текстурированная" поверхность). Эффективность такого солнечного элемента, выпускаемого компанией Кюосега (Япония), достигает 17,7%, квантовая эффективность прибора аналогичной конструкции компании Sharp – 19,0% [5].

Любая структура, базирующаяся на кристаллическом кремнии в качестве поглощающего материала, не может избежать потерь, связанных с невозможностью поглощения фотонов, энергия которых меньше ширины запрещенной зоны кремния, и термализацией фотонов

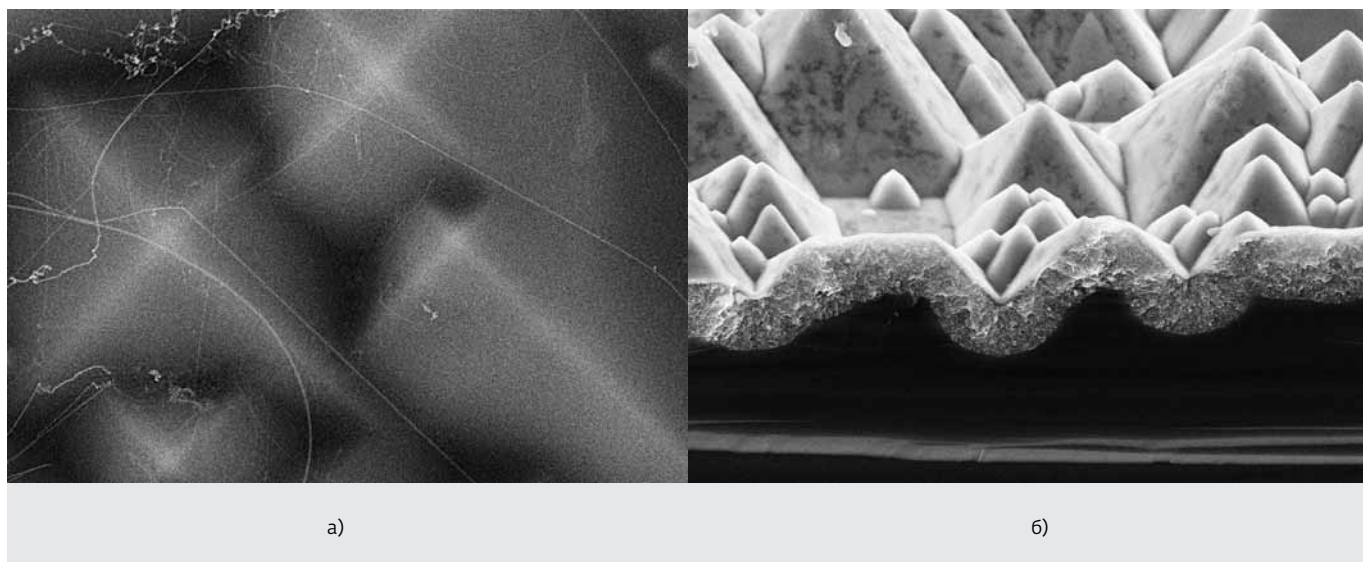


Рис.2. РЭМ-снимки пористого слоя, созданного на текстурированной поверхности кремниевой пластины: а – область стыка пирамидок; б – зеркальный поперечный скол пластины

с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны. Для устранения этих потерь при построении кремниевых ФЭП третьего поколения применяется стратегия увеличения числа запрещенных зон исходного материала [6]. В 2008 году ученые Университета штата Делавер (США) сообщили о создании на основе подобной структуры кремниевого фотоэлектрического преобразователя с КПД 42,8%. Изменение структуры зон кремния при переходе к наноразмерным кристаллам, использование широкозонных материалов типа карбида кремния в фоточувствительных приборах позволяют значительно расширить спектр поглощения ФЭП и увеличить дозу поглощаемой световой энергии. Лабораторные исследования показывают, что при использовании многослойных фоточувствительных структур на основе нанокристаллических материалов КПД кремниевого солнечного элемента может быть значительно повышен.

Эффективный нанокристаллический материал – пористый кремний, стенки пор которого представляют собой систему неупорядоченных нанокристаллов. Проблему высокого электрического сопротивления пористого кремния удастся решить за счет локального порообразования на текстурированной поверхности [4], при травлении которой поры формируются лишь на стыке пирамидок, и их стенками служат грани пирамид (рис.2). В этом случае травление по глубине идет достаточно равномерно, образуя пористую структуру с вертикальными порами глубиной несколько десятков микрон.

Формирование пор на текстурированной поверхности заметно меняет весь ход спектральной характеристики фоточувствительности, существенно увеличивая ее в коротковолновой части (рис.3). Максимум спектральной чувствительности смещается от 880–900 нм (положение для монокристаллического кремния) в область 400 нм. Это изменение можно объяснить поглощением фотонов в материале с большей шириной запрещенной зоны, чем у монокристаллического кремния. Таким материалом могут быть нанокристаллы кремния (кремниевые "нити"), образующиеся в порах при глубоком анодном травлении. Фотоэлектрические измерения проводились на структурах со специально созданным р-п-переходом, расположенным внутри макропористого слоя. Они предусматривали измерение напряжения холостого хода и тока короткого замыкания в зависимости от уровня освещенности. Все структуры показали хорошую фоточувствительность: при освещении белым светом с уровнем 4000 Лк напряжение холостого хода составляло 300–400 мВ, плотность тока короткого замыкания – 3–23 мА/мм² при освещаемой площади 200–600 мм². Это значительно выше соответствующих параметров фоточувствительных структур, изготовленных по аналогичной методике на текстурированной поверхности кремния без макропористого слоя [4]. Следует отметить, что при этом параметры были стабильны в течение длительного времени. Таким образом, проведенные исследования

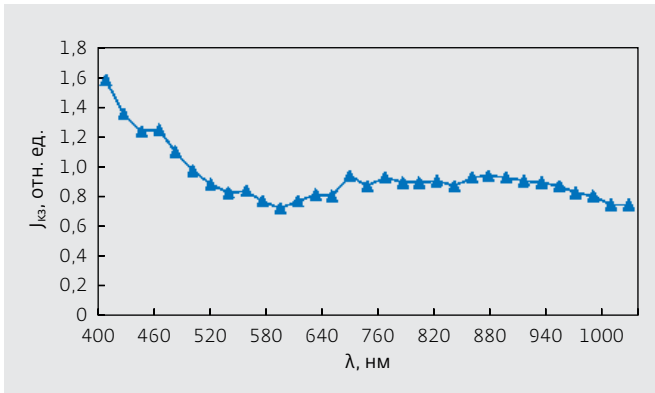


Рис.3. Спектральная зависимость тока короткого замыкания диодных структур с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности

показывают, что предложенная технология создания пористого слоя на поверхности с заранее созданным микрорельефом позволяет изготавливать фоточувствительные кремниевые структуры с расширенным в коротковолновую область спектральным диапазоном чувствительности и хорошими фотоэлектрическими свойствами [7].

Сегодня многочисленными экспериментальными исследованиями установлено, что пористый кремний является биосовместимым материалом. Это свойство ПК наряду с высокими фотоэлектрическими параметрами структур на их основе позволяет использовать его и как основу для искусственной сетчатки глаза.

ПК ДЛЯ ИСКУССТВЕННОЙ СЕТЧАТКИ ГЛАЗА

ПК с различными значениями показателя пористости в живом организме могут быть биорезистивными (устойчивыми к воздействию среды организма), биоактивными (взаимодействовать с этой средой) и даже биорезорбируемыми (расщепляться в тканях организма). При этом важно отметить, что ни сам кремний, ни продукты его реакций с окружающей средой не являются токсичными для организма.

Одно из изученных медицинских приложений ПК – искусственная сетчатка глаза на основе матрицы фотодиодов, сформированной на кремниевой пластине и позволяющей заменять невосприимчивые к нервным импульсам природные фоторецепторы фотодиодами, при условии, что зрительный нерв не до конца утратил способности к трансляции сигнала. Электрические импульсы фотодиодов поступают на стимулирующие электроды и возбуждают зрительные нервные окончания. Подобный механизм работы искусственной сетчатки не требует внешних источников питания.

Об успешных испытаниях электронной сетчатки на основе кремниевой фоточувствительной матрицы в 2004 году сообщили сотрудники компании Optobionics (США) [8]. Созданная искусственная сетчатка представляла собой матрицу, состоящую из 5 тыс. дискретных кремниевых фотодиодов, размещенных на пластинке диаметром 2 мм и толщиной 25 мкм. Каждый фотодиод имел собственный стимулирующий электрод. Подобную структуру можно изготовить методом

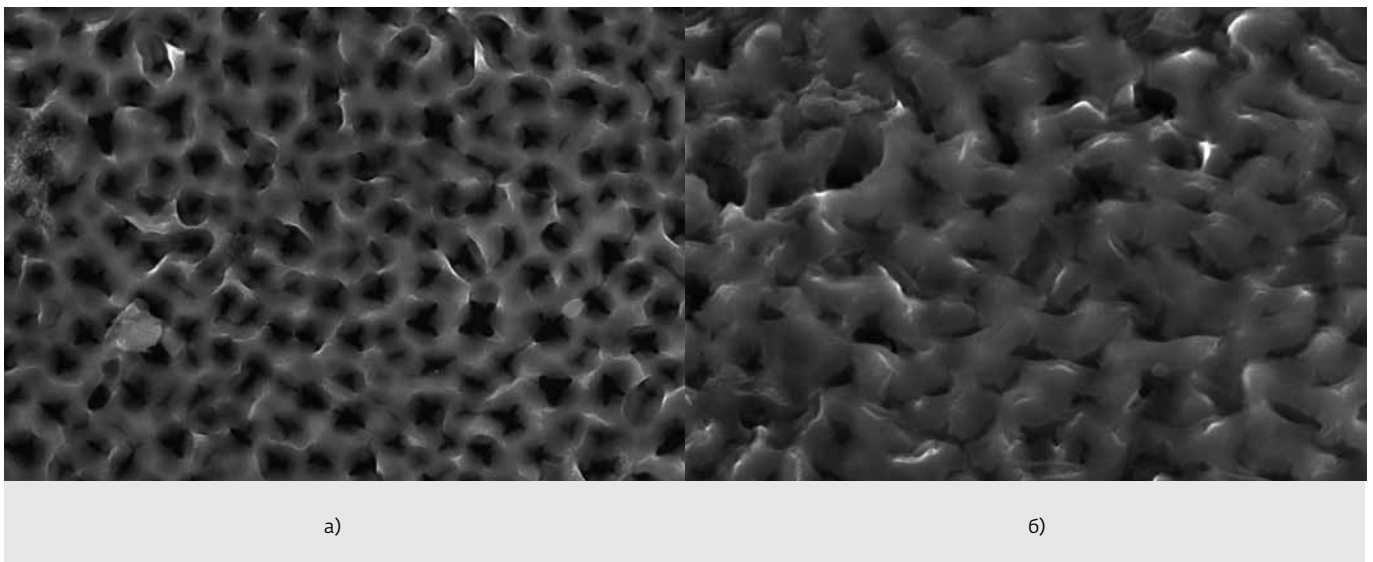


Рис.4. РЭМ-снимки поверхности пористого карбида кремния (а) и полученного преобразованием пористого кремния (б)

селективного электролитического травления слоя пористого кремния на пластине с текстурированной поверхностью. Таким образом формировалась фоточувствительная матрица вертикальных дискретных диодов с торцевыми поверхностями в виде правильных тетраэдров. Размер основания тетраэдров не превышал 10 мкм, так что на площади 1 мм² располагалось до 10⁴ диодов. Исследования показали, что структура обладает ярко выраженной анизотропией электропроводности и хорошими фотоэлектрическими характеристиками, благодаря чему она перспективна для создания искусственной сетчатки глаза [9].

НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ

Использование подложек кремния с пористым слоем на поверхности для создания гетероструктур карбид кремния на кремнии существенно расширяет перспективы их применения. В лаборатории Самарского государственного университета высокотемпературные датчики физических величин (температурные, тензодатчики, газовые и оптические) формируются на гетероструктурах карбида кремния на кремниевых подложках методом эндотаксии [10], который проводится при температуре 1360–1380°C в реакторе с холодными стенками. Достоинство используемого процесса – низкий расход водорода диффузионной очистки. Из других расходных материалов используются аргон и графит в качестве источника углеводорода. Возможны различные варианты исполнения гетероструктур:

– гомопереход в SiC-фазе с акцепторной или донорной примесью, гетеропереход, как правило, изотипный и гомопереход в Si-фазе (структуры вида n-SiC/n-Si; p-SiC/p-Si; n-SiC/n-p-Si; p-SiC/p-n-Si); p-n-SiC/n-p-Si; n-p-SiC/p-n-Si; por-p-SiC^{*}/p-Si; por-n-SiC//n-Si; por-p-SiC//p-n-Si; por-n-SiC//n-p-Si).

Обычно из-за существенного различия периодов кристаллических решеток и коэффициентов температурного расширения сопрягаемых материалов для гетеросистем трудно подобрать близкие к идеальным гетеропары. Это обуславливает значительное несоответствие механических напряжений, которые релаксируют до остаточных значений посредством генерации дислокаций. При этом в процессе эндотаксии на подложках кремния дислокации выполняют положительную роль скрытого геттера и буферного слоя, движущегося перед фронтом роста SiC-фазы. Роль буферного слоя, снижающего

механические рассогласования подложки монокристаллического кремния и растущего слоя карбида кремния, может успешно играть пористый кремний. Кроме того, материал SiC- и por-SiC-фазы может быть использован в структурах AlN/p-SiC/p-Si и AlN/p-SiC/p-n-Si для GaN-, AlN-, SiC-, Si-светодиодов в качестве сопряженного с AlN-фазой буфера. Пористые структуры карбида кремния в зависимости от назначения формируются двумя методами: преобразованием в por-SiC-фазу пористых подложек кремния или электролитическим травлением структур SiC/Si (рис.4) [10].

Приборы на основе гетероструктуры SiC/Si перспективны для применения в системах, работающих при повышенных значениях температуры и радиационного фона. Максимальная рабочая температура датчиков на основе такой гетероструктуры достигает 350°C, что на 200°C выше, чем у кремниевых приборов. Чувствительность термопреобразователей в зависимости от используемой структуры лежит в диапазоне 3,5–6,3 мВ/°C. Коэффициент тензочувствительности датчиков деформации, зависящий от типа проводимости, уровня легирования, вида структуры, кристаллографической ориентации, обычно составляет 20. Спад спектральных, а также люкс-амперных и люкс-вольтовых характеристик исследовавшихся оптических датчиков наблюдался при температурах, превышающих 115°C, т.е. на 65°C выше, чем у кремниевых приборов. Газовые датчики на пористом карбиде кремния, активированные платиной или палладием, чувствительны как к восстановительным, так и к окислительным газам [12].

* * *

Как видим, использование новых подходов к применению достижений нанотехнологий позволяет решить многие проблемы таких хорошо изученных материалов, как кремний и карбид кремния, вдохнуть в них "новую жизнь", значительно повысить параметры устройств на их основе, расширить область их применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Старков В.В.** Получение, свойства и применение пористого кремния. – Энциклопедический справочник, 2009, №4.
2. **Кашкаров П.К.** Необычные свойства пористого кремния. – Соросовский образовательный журнал, 2001, №1.
3. **Aristov V.V., Starkov V.V., Shabelnikov L.G. et al.** Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays. – Optical Communications, 1999, v.161, p.203–208.

* por-p-SiC – пористый p-SiC.

4. **Латухина Н.В., Нечаева Н.А., Храмов В.А., Волков А.В., Агафонов А.Н.** Структуры с макропористым кремнием для фотопреобразователей на кремниевой подложке. – Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи, т.2. Тонкие пленки в оптике и нанoeлектронике. – Харьков: ННЦ "ХФТИ" ИПП "Контраст", 2006, с.207–211.
5. **М. Yamaguchi, Y. Ohshita, K. Arafune, H. Sai, M. Tachibana.** Present status and future of crystalline silicon solar cells in Japan – Solar Energy. 2006. v.80. p.104-110.
6. **Green M.A.** Silicon solar cells: evolution, high efficiency design and efficiency enhancements. – Semiconductor. Science. and Technology, 1993, №1, p.1–12.
7. **Латухина Н.В., Дерезлазова Т.С., Ивков С.В., Волков А.В., Деева В.А.** Фотоэлектрические свойства структур с микро- и нано-пористым кремнием. – Известия Самарского научного центра РАН, 2009, т.11, № 3 (29), с.66–71.
8. **Zrenner E et al.** The development of subretinal microphotodiodes for replacement of degenerated photoreceptors. – Ophthalmic Res., 1997, v.29, p.269–280.
9. **Латухина Н.В. Писаренко Г.А., Волков А.В., Китаева В.А.** Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния. – Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия, 2011, №5 (86), с.115–21.
10. Патент РФ №2005139163/28 от 15.12.2005. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3С-SiC на Si подложке. **Чепурнов В.И.** – опубл. 20.10.2009, 8 (RU2370851).
11. **Чепурнов В.И., Сивакова К.П.** Анализ точечного дефектообразования в гомогенной фазе SiC, формирующейся в процессе эндотаксии гетероструктуры SiC/Si. – Вестник СамГУ. Естественно-научная серия, 2006, №9 (49), с.72–91.
12. **Муратов Р.Р., Чепурнов В.И.** Дефектообразование в структуре por-SiC/Si . – Книга тезисов IX международной конференции и VIII школы молодых ученых "Кремний-2012", Санкт-Петербург, 2012, 9–13 июля, с.183.

РАЗВИТИЕ ДВУХМЕРНЫХ СТРУКТУР, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Характеристики двумерного электронного газа на поверхности раздела двух разнородных материалов изучаются уже много лет. Графен, атомы которого могут быть организованы в одноатомный слой с гексагональной кристаллической структурой, обладает очень высокой подвижностью электронов, теплопроводностью и прочностью. И графен не единственный материал с возможностью формирования гексагональной структуры. К ним относятся и дисульфид молибдена (полупроводник) и гексагональный нитрид бора (ГНБ – диэлектрик). Поэтому сейчас исследуются сочетания этих трех материалов для создания двумерных функционирующих электронных приборов.

Ученые Райсовского университета уже много лет изучают характеристики двумерного электронного газа на поверхности раздела двух разнородных материалов. Ими разработаны структуры на основе графена и ГНБ, тогда как выращивать качественные монослои дисульфида молибдена им до сих пор не удавалось: зародыши кристаллов были слишком мелкими.

Теперь исследователи смогли получить монослои дисульфида молибдена в печи для

химического осаждения из паровой фазы путем добавления искусственных граней в подложку. В результате им удалось выращивать зародыши размером до 100 мкм. Конечно, они невелики, но с точки зрения нанотехнологии – такие размеры достаточны для формирования работающих структур. Снимки атомных структур монослоев дисульфида молибдена, полученные специалистами Национальной лаборатории Оук-Ридж Министерства энергетики США с помощью растрового просвечивающего электронного микроскопа, подтвердили предположение о присутствии вдоль границ зерен проводящих "проводов".

По утверждению разработчиков, сочетание полученных монослоев дисульфида молибдена с выращенными ранее структурами на основе графена и ГНБ позволит получать кристаллические твердотельные материалы, характеристики которых могут быть оптимизированы для формирования различных электронных приборов, в том числе полевых транзисторов, логических микросхем и гибких оптоэлектронных устройств.

www.eetimes.com