

Формирование слоев пористого кремния для создания гетероэпитаксиальных и композитных структур

Н.Л. Гревцов¹, У.П. Лопато¹, Е.Б. Чубенко¹, В.П. Бондаренко¹,
И.М. Гаврилин², А.А. Дронов², С.А. Гаврилов²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, hrautsou@gmail.com

²Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»,
г. Москва

Аннотация — Исследована структура слоев пористого кремния, сформированных при различных плотностях тока и продолжительностях анодной электрохимической обработки. Произведен статистический анализ распределения по размерам (диаметрам пор и толщине скелета) элементов матрицы пористого кремния, полученного в различных режимах анодирования. Разработана методика удаления приповерхностного слоя пористого кремния, вызывающего трудности при электрохимическом заполнении каналов пор металлами, и оценен эффект данной операции на структурные параметры внутренних областей пористого кремния. Даны рекомендации касательно применения слоев пористого кремния в составе гетероэпитаксиальных структур и нанокompозитов на основе пористого кремния и германия, позволяющих обеспечить возможность реализации более оптимальных подходов к синтезу высокоэффективных термоэлектрических устройств.

Ключевые слова — пористый кремний, электрохимическое осаждение, гетероэпитаксия, нанокompозитные структуры.

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1956 году специалисты Bell Laboratories при проведении исследований электрохимической полировки монокристаллического кремния во фтористоводородной кислоте установили возможность формирования его новой структурно-морфологической формы – пористого кремния (ПК) [1]. Благодаря высоко развитой пористой структуре этот материал отличается от монокристалла характерной совокупностью физико-химических свойств, которые можно контролировать изменением режимов электрохимического анодного растворения (анодирования) [2]. Уникальной особенностью ПК является то, что, несмотря на пористую структуру, он сохраняет кристалличность в широком диапазоне пористости. Это послужило основой для использования данного материала в качестве буферного слоя для эпитаксии кремния и других полупроводников на кремниевых пластинах. Благоприятное влияние ПК при этом проявляется в уменьшении дефектности эпитаксиальных слоев за

счет уменьшения механических напряжений, возникающих как при выращивании эпитаксиальных слоев, так и при их дальнейшей термической обработке. Специалистами фирмы Canon был разработан и доведен до промышленного уровня процесс ELTRAN, в котором эпитаксия кремния на ПК использовалась для формирования структур кремний-на-изоляторе [3]. Вслед за эпитаксией кремния на ПК были показаны возможности эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца, антимонида индия. Текущее состояние исследований эпитаксии полупроводниковых материалов на ПК рассмотрено в актуальных обзорных статьях по данной теме [4].

В настоящее время активно исследуются возможности использования ПК в качестве пористой матрицы для создания композитных материалов путем осаждения в каналы пор различных металлов и/или полупроводников. Для формирования эпитаксиальных структур на ПК знание структурно-морфологических параметров поверхностного слоя ПК имеет принципиальное значение, поскольку они напрямую определяют особенности роста слоев на начальных стадиях процесса эпитаксии [5]. В случае толстых слоев ПК структурные параметры их нижней части определяют механические напряжения в готовых эпитаксиальных структурах, а также имеют принципиально важное значение при создании композитных материалов. На текущий момент в достаточной мере хорошо изучено влияние режимов формирования ПК на его макроскопические параметры – пористость и толщину ПК [6]-[8]. Тем не менее, несмотря на предпринятые усилия, до настоящего времени практически нет информации о таком структурном параметре ПК, как ширина элементов кремниевого скелета (толщина стенок пор) в приповерхностном слое и на глубине ПК. Этот параметр, наряду с плотностью расположения пор и пористостью, имеет важное значение для осуществления эпитаксиальных процессов на пористой поверхности, а также заполнения каналов пор другими материалами для создания различного рода композитных структур.

В составе настоящей работы проведено комплексное исследование структуры ПК и определены макроскопические и микроскопические параметры образцов ПК, изготовленных в различных режимах электрохимической обработки. Целью исследования является оптимизация структурных параметров ПК для обеспечения возможности применения слоев данного материала в составе гетерозипитаксиальных структур и композитных материалов.

II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

A. Получение и первичный анализ слоев пористого кремния

Слои ПК различной морфологии получены на легированных сурьмой монокристаллических кремниевых пластинах электронного типа проводимости марки КЭС-0,01 (100) путем их электрохимического анодирования при различных плотностях тока в растворе, содержащем фтористоводородную кислоту, деионизованную воду и изопропиловый спирт в объемном соотношении 1:3:1. Электрохимическая обработка производилась в электрохимической ячейке из фторопласта с контактом к тыльной части фрагмента кремниевой пластины (образца), осуществляемым прижимом последнего к графитовому диску. Режимы электрохимической обработки задавались с помощью потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT302N.

Из-за особенностей электрохимического механизма формирования ПК его приповерхностный слой обладает меньшим размером пор, что, как было установлено в серии предварительных экспериментов, существенно затрудняет заполнение пор другими материалами, а также не позволяет делать выводы о структуре нижележащих слоев на основании СЭМ изображений поверхности образца. В связи с этим приповерхностный слой ПК предварительно удалялся с использованием двухстадийной процедуры. Первая стадия включала химическое (иммерсионное) осаждение меди из водного раствора, содержащего 0,03 М CuSO_4 и 0,14 М HF , в течение 3 мин, приводя к полной локализации медного осадка в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм. На второй стадии выполнялось травление осажденной меди в 20% растворе HNO_3 в течение 5 мин, что приводило в том числе к удалению указанного приповерхностного слоя.

Структура ПК определялась на основании анализа электронных изображений поверхностей и поперечных сколов образцов, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800. Пористость слоя ПК первично определялась неразрушающим гравиметрическим методом, а полученные значения сравнивались с результатами анализа электронных изображений. Указанный гравиметрический метод подразумевает расчет значения пористости на основании сравнения

массы образца до и после процедуры анодирования [9]. При этом, во избежание учета массы оставшейся в порах жидкости, перед взвешиванием образца после анодирования производилось его высушивание в атмосфере воздуха при 90 °С в течение 45 мин. Итоговый расчет пористости производился в соответствии с выражением

$$P = (m_1 - m_2) / (\rho \cdot S \cdot d) \cdot 100\% ,$$

где m_1 и m_2 – масса образца до и после анодирования, ρ – плотность кремния, S – площадь обрабатываемой поверхности, d – толщина слоя ПК, определенная по поперечному сколу образца методом оптической микроскопии.

B. Статистический анализ морфологии поверхности пористого кремния

Для установления распределения геометрических параметров пор и кремниевого скелета по размерам полученные электронные изображения поверхности анализировались с использованием программного комплекса ImageJ. Функционал программного комплекса позволяет определить площадь поперечного сечения каждой поры, среднюю толщину стенки между данной порой и соседними, рассчитать эквивалентный диаметр каждой поры и распределение пор по эквивалентным диаметрам, а также определить количество пор на единицу поверхности образца. При этом величина эквивалентного диаметра поры рассчитывается как диаметр круга с площадью, равной площади данной поры.

Установление усредненного значения толщины элементов кремниевого скелета представляет собой в достаточной мере сложную задачу в связи с неравномерностью толщины стенок пор в различных точках изображения, что делает ручной анализ крайне трудоемким. В настоящей работе величина данного параметра оценена с использованием программного расширения для ImageJ за авторством Naeri M. и др. [10], в составе которого расстояние d между границами двух соседних объектов (в данном случае – пор), центры которых имеют пространственные координаты x_1, y_1 и x_2, y_2 оценивается как

$$d = 2 \cdot ((y_2 - y_1)^2 + (x_2 - x_1)^2)^{1/2} - (r_1 + r_2)$$

где r_1 и r_2 – эквивалентные радиусы двух пор, рассчитанные из их площадей при предположении, что каждая из них имеет форму круга. С учетом данного типа аппроксимации по форме описанный метод дает наиболее точные результаты для идеально круглых пор, однако в достаточной мере применим и к структурам, рассматриваемым в настоящей работе.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

A. Статистический анализ поверхности пористых слоев и оценка структуры приповерхностного слоя

Вид поверхности и скола типичной структуры, полученной травлением образца монокристаллического кремния при плотности тока 70 mA/cm^2 в течение 30 с, представлен на рис. 1. Здесь же

приведены результаты статистического анализа изображения поверхности, а именно – распределение пор по эквивалентному диаметру и толщине элементов скелета. Количество пор составляет $9,5 \cdot 10^{10}$, средний диаметр пор – 15-20 нм, а ширина элементов скелета – 10-15 нм.

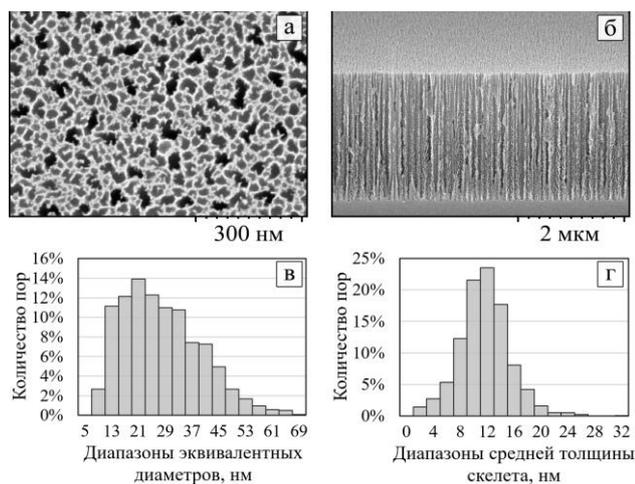


Рис. 1. СЭМ изображения (а) поверхности и (б) скола, а также гистограммы распределения (в) пор по диаметрам и (г) элементов скелета по размерам для ПК, полученного анодированием при плотности тока 70 mA/cm^2 в течение 30 с

Как уже отмечалось ранее, поры, формируемые таким образом, демонстрируют на поперечном сколе образца характерную «бутылкообразную» форму (рис. 2), обладая существенно меньшими диаметрами в верхней части. Кроме того, на изображении поверхности наблюдается значительно большее число пор по сравнению с таковым в основном объеме пористого слоя, видимом на изображении скола. Большинство пор на поверхности обладают более светлым серым оттенком, что говорит о их небольшой глубине, и формируют приповерхностный пористый слой толщиной около 0,2 мкм.

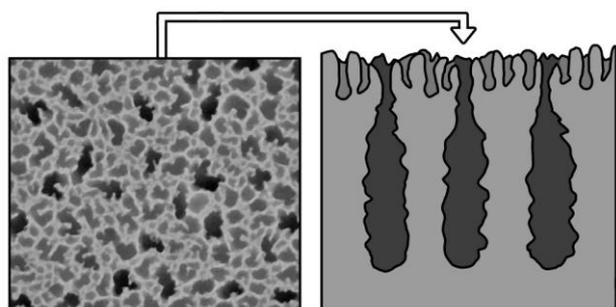


Рис. 2. Схематическая иллюстрация структуры ПК, наблюдаемой на электронных изображениях бокового скола образцов

Для анализа морфологии пор в глубине пористого слоя приповерхностный слой ПК должен быть удален. Электронные изображения образца, аналогичного приведенному на рис. 2, приповерхностный слой которого был удален путем осаждения и травления меди, приведены на рис. 3, и показывают, что

поверхность образца характеризуются большим диаметром пор. Стоит ожидать, что данная операция в том числе положительно сказывается на заполняемости каналов пор металлами за счет существенного снижения диффузионных ограничений, связанных с транспортом реагентов и продуктов реакции в каналы пор и из них.

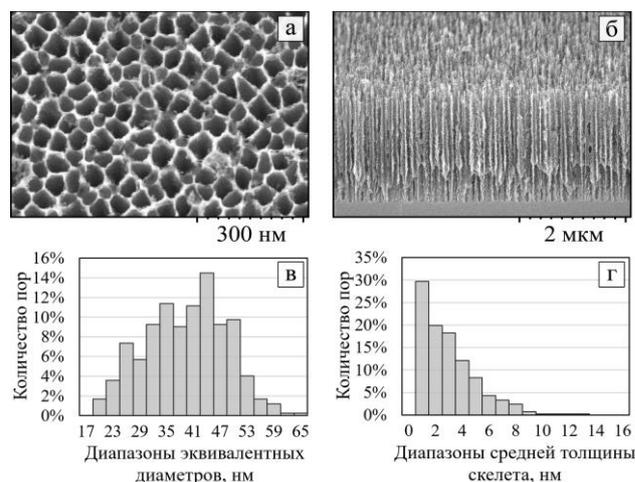


Рис. 3. СЭМ изображения (а) поверхности и (б) скола, а также гистограммы распределения (в) пор по диаметрам и (г) элементов скелета по размерам для ПК, полученного анодированием при плотности тока 70 mA/cm^2 в течение 30 с с последующим удалением приповерхностного слоя

После удаления приповерхностного слоя количество пор на поверхности на единицу площади составляет $8,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, их средний диаметр – 20–25 нм, а ширина элементов скелета не превышает 10 нм.

В. Зависимости структурных параметров пористых слоев от режимов обработки

Для оценки влияния режимов электрохимической обработки на структурные параметры получаемых пористых слоев произведено изготовление серии образцов при трех различных плотностях тока ($50, 70$ и 90 mA/cm^2) и трех различных продолжительностях анодирования, позволяющих получить при заданных плотностях тока слои ПК трех сравнимых значений толщины. Полученные в итоге зависимости различных геометрических параметров пор (пористости, плотности расположения, эквивалентного диаметра и толщины скелета) от толщины пористого слоя, представлены на рис. 4.

Наблюдаемый рост пористости и размера пор (и соответствующее снижение толщины скелета) по мере увеличения толщины пористого слоя связаны с химическим травлением уже сформированных областей пористого скелета в его верхней части, приводящим к появлению градиента значений структурных параметров ПК от поверхности ко дну поры. Количество пор при этом остается неизменным. Это указывает на то, что плотность зарождения пор зависит от плотности тока, оставаясь неизменной при увеличении длительности процесса.

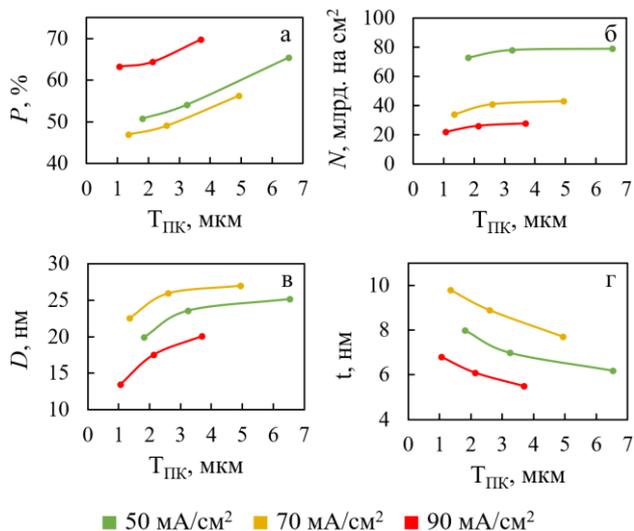


Рис. 4. Зависимости средних значений (а) пористости P , (б) плотности расположения пор N , (в) эквивалентного диаметра пор D и (г) толщины скелета t от толщины пористого слоя $T_{ПК}$ для ПК, получаемого при трех различных значениях плотности тока

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

A. Гетероэпитаксиальные структуры

Гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия GaN/Si на кремниевых подложках представляют значительный интерес для производства различных электронных и оптоэлектронных устройств на базе нитрида галлия с использованием микроэлектронной кремниевой технологии. Однако получение структур такого рода с высоким структурным совершенством представляет собой сложную задачу из-за различия параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения нитрида галлия и кремния. Это различие приводит к образованию структурных дефектов в пленках GaN, выращиваемых на кремниевых подложках, и значительным внутренним механическим напряжениям, негативно влияющим на оптические и электрофизические характеристики получаемых пленок. Для компенсации указанных напряжений и обеспечения высокого структурного совершенства гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний становится необходимым использование буферных слоев [11]-[12].

Слои ПК могут рассматриваться как возможные кандидаты на использование в этой роли, и успешно применялись для эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца и других полупроводниковых соединений [4]. Несмотря на значительный практический интерес, до сих пор было опубликовано лишь несколько отечественных работ по их получению [13]-[14], в которых сообщалось о благоприятном влиянии буферных слоев на основе ПК на структурное совершенство гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний. Было показано, что оптимальным для этой задачи можно считать двухслойные буферы из ПК [15]. Такой буфер обычно состоит из тонкого (до

0,5 мкм) верхнего слоя ПК с низкой пористостью (40–50%) и нижележащего относительно толстого (15–20 мкм) слоя ПК с более высокой пористостью (65–70%).

Произведенная нами оценка рентгеновских дифракционных картин образцов GaN/Si, выращенных комбинированным методом атомно-слоевого осаждения (ALD) и молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) на подложках с одно- и двухслойным буфером на основе ПК, показала, что для обоих типов образцов наиболее интенсивными являются рефлексы от плоскости (111) кремниевой подложки и дифракционные отражения (0002) и (0004) от слоя GaN, что указывает на рост гексагонального вюрцита GaN в его монокристаллической форме. Для структур с однослойным буфером на основе ПК рост пленки GaN происходит на подложке, верхний слой которой, непосредственно прилегающий к границе раздела, имеет пористую структуру.

Определено, что в зависимости от типа используемого буферного слоя эпитаксиальные слои GaN также имеют различную организацию поверхности. Так, пленка GaN, выращенная на однослойном ПК, имела шероховатую поверхность с наноразмерными островками фазы GaN высотой 25–40 нм и диаметром 90–110 нм. В случае же двухслойного ПК полученная пленка состояла из наноразмерных блоков, близких по форме к гексагональным, которые имели более равномерный и однородный морфологический рисунок. Неоднородность толщины слоя GaN на подложках диаметром 76 мм не превышала 1,5 % при показателе преломления 1,90. Установлено, что слои, выращенные на первом этапе ALD, имели толщину 300 нм, были стехиометрическими и содержали 48,5 ат.% азота и галлия и около 3 ат.% углерода и кислорода по всей толщине. Слои GaN, выращенные в двухэтапном процессе ALD + МВЕ, имели толщину 1,5 мкм и обладали монокристаллической структурой с основной ориентацией [002] и очень незначительным (не более 0,5 %) содержанием [0002]-ориентированных фаз.

На рис. 5 приведено сравнение спектров фотолюминесценции слоев GaN, выращенных на кремниевой подложке с буферным слоем на основе ПК и без буферного слоя. Как видно из представленных спектров, в случае слоя GaN, выращенного на кремниевой подложке без буферного слоя, основная полоса люминесценции лежит в диапазоне от 500 до 600 нм и в основном обусловлена присутствующими в слое структурными дефектами. Для этих образцов люминесценция, возникающая в районе 350 нм, очень слабая. В то же время слой GaN, выращенный на буферном слое ПК комбинацией методов ALD и МВЕ, характеризуется сильной экситонной люминесценцией при 350 нм, что указывает на высокое структурное совершенство слоя.

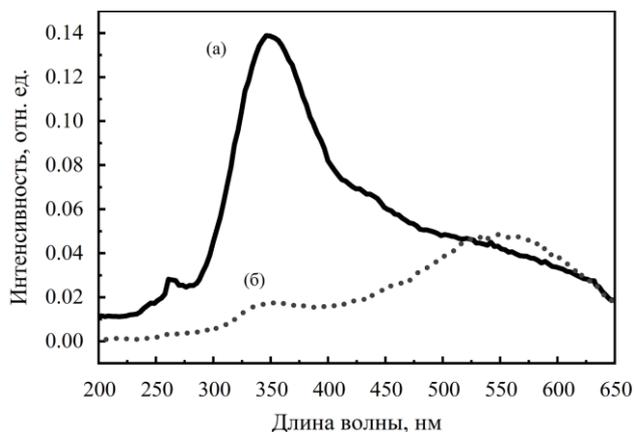


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции слоев GaN, полученных на кремниевой подложке (а) с буферным слоем на основе ПК и (б) без буферного слоя

В. Нанокomпозитные структуры

Разработка воспроизводимой методики равномерного заполнения матриц ПК другими материалами имеет существенный практический потенциал для формирования различного рода композитных материалов и сплавов на их основе. Частным случаем технологического процесса, требующего реализации такой методики, является осаждение частиц легкоплавкого металла в слои ПК. Впоследствии частицы металла, в идеальном случае полностью локализованные в донной части пор, могут быть использованы для выращивания в каналах пор германиевых кристаллитов по механизму жидкость-жидкость-твердое тело (electrochemical liquid-liquid-solid growth, *ec*-LLS). В свою очередь, получаемые таким образом кремний-германиевые композиты могут быть подвергнуты термической обработке, что, при соблюдении определенного ряда условий, приводит к формированию тонкого слоя сплава кремний-германий, толщина которого напрямую определяется толщиной исходного пористого слоя, а элементный состав – его морфологией и характером заполнения пор германием [16]. Тем не менее, на текущем этапе данная методика требует доработки, нуждаясь, в частности, в разработке методики воспроизводимого локализованного осаждения частиц легкоплавкого металла.

Нами выявлена также возможность прямого осаждения германия в слои ПК из растворов на основе оксида германия. В сравнении с *ec*-LLS прямое осаждение не позволяет достичь роста германиевых кристаллитов исключительно в пределах пор, однако, как продемонстрировано нами, также обеспечивает благоприятные условия для успешного формирования сплавов. В качестве примера на рис. 6 представлены СЭМ изображения сколов образцов ПК, на поверхность и в каналы пор которого методом электрохимического выращивания осаждены наноразмерные частицы германия, а также изображения сплава, формируемого в результате термической обработки структуры такого рода.

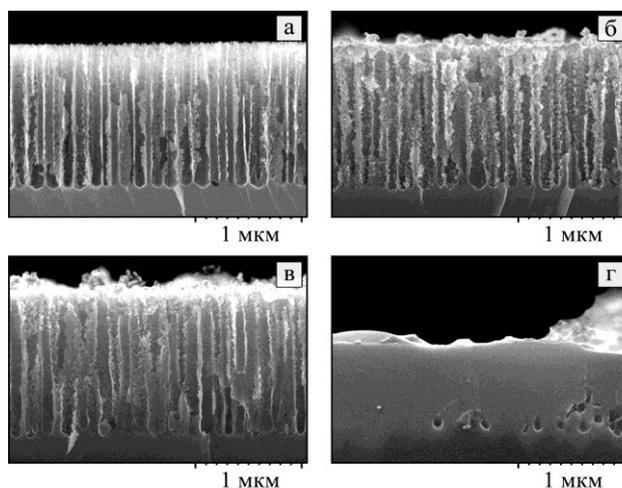


Рис. 6. СЭМ изображения стадий формирования сплава кремний-германий на основе матрицы ПК: (а) формирование слоя ПК, (б) зарождение кристаллитов германия, (в) рост германия, (г) термический отжиг

Такой подход к получению слоев сплава кремний-германий является более простым по сравнению с традиционно используемыми функциональными аналогами и обеспечивает возможность получения широкого спектра сплавов с различным количественным соотношением компонентов без нужды в использовании сложного оборудования и дорогостоящих газообразных прекурсоров. Частным случаем является группа сплавов состава $Si_{1-x}Ge_x$, находящая широкое применение в составе высокоэффективных термоэлектрических преобразователей [17].

В. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность полученных результатов позволяет обеспечить воспроизводимое формирование пористых слоев с морфологией, требуемой для выполнения конкретной практической задачи.

Использование двухслойного ПК, состоящего из верхнего тонкого слоя с низкой пористостью 50 %, и второго более толстого слоя ПК с пористостью 65–70% позволяет улучшить структурное совершенство гетероэпитаксиальных слоев GaN, выращенных на кремниевых подложках путем комбинирования ALD и MBE. Кроме того, слои ПК могут эффективно применяться при реализации методик, подразумевающих их использование в качестве матриц для заполнения другими материалами – металлическими или полупроводниковыми. В частности, композиты и сплавы такого рода, получаемые путем осаждения кристаллического германия в каналы пор и дальнейшей термической обработки, могут использоваться в составе компонентов высокоэффективных термоэлектрических преобразователей. Степень контроля состава и структурных параметров получаемых сплавов на настоящий момент исследуется.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.В. Жигулину (ГЦ «Белмикрoанализ», филиал «Белмикросистемы», ОАО «Интеграл», г. Минск) за проведение исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнялась при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00720) и Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника, задание № 3.1.4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ulhir A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // Bell System Technology Journal. 1956. № 35. P. 333.
- [2] Canham L. Handbook of Porous Silicon. M.: Springer International Publishing, 2014. 1017 p.
- [3] Yonehara T., Sakaguchi, K. ELTRAN® (SOI-Epi Wafer™) Technology // Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions. NATO Science Series. Ed. F. Balestra, A. Nazarov, V.S. Lysenko. M.: Springer, Dordrecht, 2002. Vol 58.
- [4] Chubenko E. Porous Silicon as Substrate for Epitaxial Films Growth // Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications. Ed. G. Korotcenkov. M.: CRC Press, 2016. Vol. 3.
- [5] Долгий А.Л., Писаренко Н.С., Бондаренко В.П. Гетерoэпитаксиальные пленки нитрида галлия на пористом кремнии // Материалы и структуры современной электроники : материалы IX международной научной конференции. 2020. С. 45–50.
- [6] Каргин Н.И., Султанов А.О., Бондаренко А.В., Редько С.В., Ионов А.С. Бондаренко В.П. Формирование и структура мезопористого кремния // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. №4. С. 4–9.
- [7] Чубенко Е.Б., Редько С.В., Шерстнев А.И., Петрович В.А., Бондаренко В.П. Формирование пористого кремния методом импульсного электрохимического анодирования // Доклады БГУИР. 2015. №3.
- [8] Гревцов Н.Л., Клименко А.В., Гурбо А.Д., Бондаренко В.П. Влияние кристаллографической ориентации кремниевых пластин на механизм их анодирования // Доклады БГУИР. 2020. № 18.
- [9] Завацкий С.А., Бондаренко В.П. Гравиметрические методы определения пористости анодно обработанного кремния: особенности реализации и оценка точности // Доклады БГУИР. 2017. № 8. С. 21–25.
- [10] Haeri M. ImageJ Plugin for Analysis of Porous Scaffolds used in Tissue Engineering // Journal of Open Research Software. 2015. Vol. 3, № 1.
- [11] Lin T.L., Liu J.K., Sadwick L., Wang K.L., Kao Y.C. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon // Applied Physics Letters. 1987. Vol. 51.
- [12] Dariani R.S. Heteroepitaxy on porous silicon // Handbook of Porous Silicon. Ed. L. Cahnam. M.: Springer International Publishing, 2014. P. 581–588.
- [13] Бузынин А.Н., Лукьянов А.Е., Рау Э.И., Лукьянов Ф.А. Гетерoэпитаксиальные пленки GaN на подложках кремния с буферными слоями на основе пористого материала // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72, № 11.
- [14] Середин П.В., Голощапов Д.Л., Золотухин Д.С., Леньшин А.С., Худяков Ю.Ю., Мизеров А.М., Тимошнев С.Н., Арсентьев И.Н., Бельтюков А.Н., Leiste Н., Кукушкин С.А. Влияние слоя нанопористого кремния на практическую реализацию и особенности эпитаксиального роста слоев GaN на темплейтах SiC/por-Si/c-Si // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54, № 5.
- [15] Bondarenko V., Dolgiy A., Grevtsov N., Pasikov P. Porous silicon as buffer layer for heteroepitaxy of GaN on silicon wafers // IX International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics». 2021.
- [16] Gavrilin I.M., Grevtsov N.L., Pavlikov A.V., Dronov A.A., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Gavrilov S.A. A new approach for producing of film structures based on Si1-xGex // Materials Letters. 2022. №313.
- [17] Peng Y., Miao L., Gao J., Liu C., Kurosawa M., Nakatsuka O., Zaima S. Realizing High Thermoelectric Performance at Ambient Temperature by Ternary Alloying in Polycrystalline Si_{1-x-y}Ge_xSn_y Thin Films with Boron Ion Implantation // Scientific Reports. 2019. № 9.

Porous Silicon Layers for Heteroepitaxial and Composite Structure Formation

N.L. Grevtsov¹, U.P. Lopato¹, E.B. Chubenko¹, V.P. Bondarenko¹,
I.M. Gavrilin², A.A. Dronov², S.A. Gavrilov²

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, hrautsou@gmail.com

²National Research University of Electronic Technology, Moscow

Abstract — The structure of porous silicon layers formed at different current densities and varied durations of anodic electrochemical treatment is evaluated. Statistical analysis of size distribution for porous silicon matrix elements (pore diameters and pore sidewall widths) obtained in various

processing regimes is conducted. The significant role of the subsurface layer with smaller pore diameters generally present in mesoporous silicon on its structural parameters, and, consequently, its use as a structural matrix is established, and a relevant method of the layer's chemical

removal is proposed. Recommendations on the use of porous silicon layers in heteroepitaxial structures are given. As the obtained photoluminescence spectra would indicate, the use of a double-layered porous silicon buffer comprised of an upper thinner layer with a low porosity of 50%, formed in a cooled electrolyte, and a second thicker porous silicon layer with a porosity of 65-70%, formed at room temperature, can improve the structural perfection of GaN heteroepitaxial layers grown on silicon substrates by combining atomic layer deposition and molecular beam epitaxy. Recommendations are also given in regards to porous silicon's use in the formation of silicon-germanium nanocomposites, emphasizing the importance of developing a simple and reproducible approach to filling pores with other materials. The results of thermal processing of porous silicon uniformly filled with germanium are demonstrated, yielding a Si-Ge alloy layer. It is suggested that varying the geometric parameters of the initial porous silicon layer will enable direct control over the resulting alloy's elemental composition, making it a relatively simple and reproducible method of forming Si-Ge alloys with desired compositions and thicknesses.

Keywords — porous silicon, electrodeposition, heteroepitaxy, nanocomposite structures.

REFERENCES

- [1] Ulhir A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // *Bell System Technology Journal*. 1956. № 35. P. 333.
- [2] Canham L. *Handbook of Porous Silicon*. M.: Springer International Publishing, 2014. 1017 p.
- [3] Yonehara T., Sakaguchi, K. ELTRAN® (SOI-Epi Wafer™) Technology // *Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions*. NATO Science Series. Ed. F. Balestra, A. Nazarov, V.S. Lysenko. M.: Springer, Dordrecht, 2002. Vol 58.
- [4] Chubenko E. Porous Silicon as Substrate for Epitaxial Films Growth // *Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications*. Ed. G. Korotcenkov. M.: CRC Press, 2016. Vol. 3.
- [5] Dolgiy A.L., Pisarenko N.S., Bondarenko V.P. Geteroepitaksial'nye plenki nitrida galliya na poristom kremnii (Heteroepitaxial films of gallium nitride on porous silicon) // *Materialy i struktury sovremennoj elektroniki : materialy IX mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii*. 2020. S. 45–50.
- [6] Kargin N.I., Sultanov A.O., Bondarenko A.V., Red'ko S.V., Ionov A.S. Bondarenko V.P. Formirovanie i struktura mezoporistogo kremniya (Formation and structure of mesoporous silicon) // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy elektronnoj tekhniki*. 2015. №4. S. 4–9.
- [7] Chubenko E.B., Redko S.V., Sherstnev A.I., Petrovich V.A., Bondarenko V.P. Formirovanie poristogo kremniya metodom impul'snogo elektrohimicheskogo anodirovaniya (Formation of porous silicon by pulsed electrochemical anodization) // *Doklady BGUIR*. 2015. №3.
- [8] Grevtsov N.L., Klimenko A.V., Gurbo A.D., Bondarenko V.P. Vliyanie kristallograficheskoy orientacii kremnievyh plastin na mekhanizm ih anodirovaniya (Influence of crystallographic orientation of silicon wafers on their anodization mechanism) // *Doklady BGUIR*. 2020. № 18.
- [9] Zavatski S.A., Bondarenko V.P. Gravimetricheskie metody opredeleniya poristosti anodno obrabotannogo kremniya: osobennosti realizacii i ocenka tochnosti (Gravimetric methods for determining the porosity of anode-treated silicon: features of implementation and accuracy evaluation) // *Doklady BGUIR*. 2017. № 8. S. 21–25.
- [10] Haeri M. ImageJ Plugin for Analysis of Porous Scaffolds used in Tissue Engineering // *Journal of Open Research Software*. 2015. Vol. 3, №. 1.
- [11] Lin T.L., Liu J.K., Sadwick L., Wang K.L., Kao Y.C. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon // *Applied Physics Letters*. 1987. Vol. 51.
- [12] Dariani R.S. Heteroepitaxy on porous silicon // *Handbook of Porous Silicon*. Ed. L. Cahnam. M.: Springer International Publishing, 2014. P. 581–588.
- [13] Buzynin A.N., Lukyanov A.E., Rau E.I., Lukyanov F.A. Geteroepitaksial'nye plenki GaN na podlozhkah kremniya s bufernymi sloyami na osnove poristogo materiala (GaN Heteroepitaxial Films on Silicon Substrates with Buffer Layers Based on Porous Material) // *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*. 2008. T. 72, № 11.
- [14] Seregin P.V., Goloshchapov D.L., Zolotuhin D.S., Len'shin A.S., Hudyakov Y.Y., Mizerov A.M., Timoshnev S.N., Arsenyev I.N., Beltyukov A.N., Leiste H., Kukushkin S.A. Vliyanie sloya nanoporistogo kremniya na prakticheskuyu realizaciyu i osobennosti epitaksial'nogo rosta sloev GaN na templejtah SiC/por-Si/c-Si (Influence of nanoporous silicon layer on the practical realization and features of epitaxial growth of GaN layers on SiC/por-Si/c-Si templates) // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2020. T. 54, № 5.
- [15] Bondarenko V., Dolgiy A., Grevtsov N., Pasikov P. Porous silicon as buffer layer for heteroepitaxy of GaN on silicon wafers // *IX International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics»*. 2021.
- [16] Gavrilin I.M., Grevtsov N.L., Pavlikov A.V., Dronov A.A., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Gavrilov S.A. A new approach for producing of film structures based on Si1-xGex // *Materials Letters*. 2022. №313.
- [17] Peng Y., Miao L., Gao J., Liu C., Kurosawa M., Nakatsuka O., Zaima S. Realizing High Thermoelectric Performance at Ambient Temperature by Ternary Alloying in Polycrystalline Si_{1-x-y}Ge_xSn_y Thin Films with Boron Ion Implantation // *Scientific Reports*. 2019. № 9.