

роста покрытий, а также протеканием процессов химического взаимодействия между элементами в покрытии.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wang, Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F. Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 285. – P. 203–213.
2. Нанокomпозиционные покрытия и технологии в микроэлектронике / В.А. Емельянов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Д.Г. Пилипцов. – Мн.: Беларуская навука, 2014. – 450 с.
3. Effect of the alloying elements in TiN sublayer on the structure and mechanical properties of carbon coatings / J. Fang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2022. – Vol. 755. – P. 139324.
4. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H.C. Barshilia [et al.] // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 77. – P. 169–179.
5. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase  $Ti_2-xCr_xAlC$  targets / D.V. Shtansky [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 3595–3609.
6. Li, X. Microstructural characterization of carbon doped CrAlTiN nanoscale multilayer coatings / X. Li, W. Wu, H. Dong // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 3251–3259.
7. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.

### ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,  
e-mail: hrautsou@gmail.com*

Исследованы закономерности формирования пористого кремния для использования в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии нитрида галлия. Установлено влияние режимов обработки (продолжительности и плотности тока анодирования) на пористость, плотность пор и геометрические размеры пор. Отмечено, что двухслойные буферные слои на основе пористого кремния обеспечивают лучшее структурное совершенство эпитаксиальных пленок нитрида галлия по сравнению с их однослойными аналогами.

**Ключевые слова:** пористый кремний; электрохимическое анодирование; нитрид галлия.

### STUDYING THE MORPHOLOGY OF POROUS SILICON BUFFER LAYERS FOR GALLIUM NITRIDE HETEROEPITAX

N. L. Grevtsov, U.P. Lopato, V.P. Bondarenko

---

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus  
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

Porous silicon formation specifics for use as buffer layers for gallium nitride heteroepitaxy are investigated. The influence of processing parameters (duration and current density) on the porosity, spatial distribution density and geometric dimensions of pores is established. It is noted that double-layer buffers based on porous silicon provide better structural perfection of epitaxial films of gallium nitride compared to their single-layer counterparts.

**Key words:** porous silicon; electrochemical deposition; gallium nitride.

## ВВЕДЕНИЕ

Гетероэпитаксиальные структуры нитрида галлия на кремниевых подложках представляют практический интерес для производства различных электронных и оптоэлектронных устройств с использованием микроэлектронной кремниевой технологии. Получение такого рода структур с высоким структурным совершенством представляет собой сложную задачу из-за различия параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения нитрида галлия и кремния. Это приводит к образованию структурных дефектов в пленках нитрида галлия, выращенных 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 необходимо использование буферных слоев.

Слои пористого кремния (ПК), формируемые электрохимическим анодированием монокристаллического кремния, могут рассматриваться как перспективные кандидаты для использования в роли буферных слоев. Практическая возможность использования буферов на основе ПК была успешно продемонстрирована для эпитаксии арсенида галлия, сульфида свинца и других полупроводниковых соединений [1–3]. Несмотря на значительный практический интерес, до сих пор было опубликовано лишь несколько работ, в которых сообщалось о благоприятном влиянии ПК на структурное совершенство гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ). Было показано, что оптимальным для этой задачи можно считать двухслойные пористые буферные слои, состоящие из тонкого (до 0,5 мкм) верхнего слоя ПК с низкой пористостью (40–50%) и второго относительно толстого (15–20 мкм) слоя ПК с более высокой пористостью (65–70 %) [4, 5].

В некоторых работах сообщается об изготовлении гетероэпитаксиальных структур нитрид галлия/кремний методом МВЕ с использованием в качестве буфера ПК, подвергнутого высокотемпературному спеканию в атмосфере водорода [5]. В полученных структурах количество таких крупных дефектов, таких как дислокации, уменьшается на три порядка по сравнению со структурами с использованием ПК, не подвергнутого спеканию. В то же время было обнаружено значительное количество ( $10^4 \text{ см}^{-2}$ ) микроскопических дефектов упаковки. Подобный эффект ранее наблюдался при CVD-наращивании эпитаксиальных слоев кремния на ПК [6]. Было установлено, что дефекты упаковки возникают в выходах пор на поверхности спеченного ПК, а их плотность может быть значительно снижена, если эпитаксия проводится в режимах, обеспечивающих очень низкую (не более 1 нм/мин) скорость роста эпитаксиального слоя.

Ранее нами показано, что использование двухслойного ПК, состоящего из верхнего тонкого слоя с пористостью 50 %, и второго более толстого слоя ПК с пористо-

стью 65–70 %, позволяет улучшить структурное совершенство гетероэпитаксиальных слоев GaN, выращенных на кремниевых подложках путем комбинирования атомно-слоевого осаждения (ALD) и MBE [7]. Тем не менее, в настоящее время собрано недостаточно данных о закономерностях формирования слоев ПК, которые могут быть использованы для изготовления такого рода структур. В связи с этим целью настоящей работы является оптимизация морфологии и структурных параметров пористых слоев для применения в качестве буферов для гетероэпитаксии нитрида галлия.

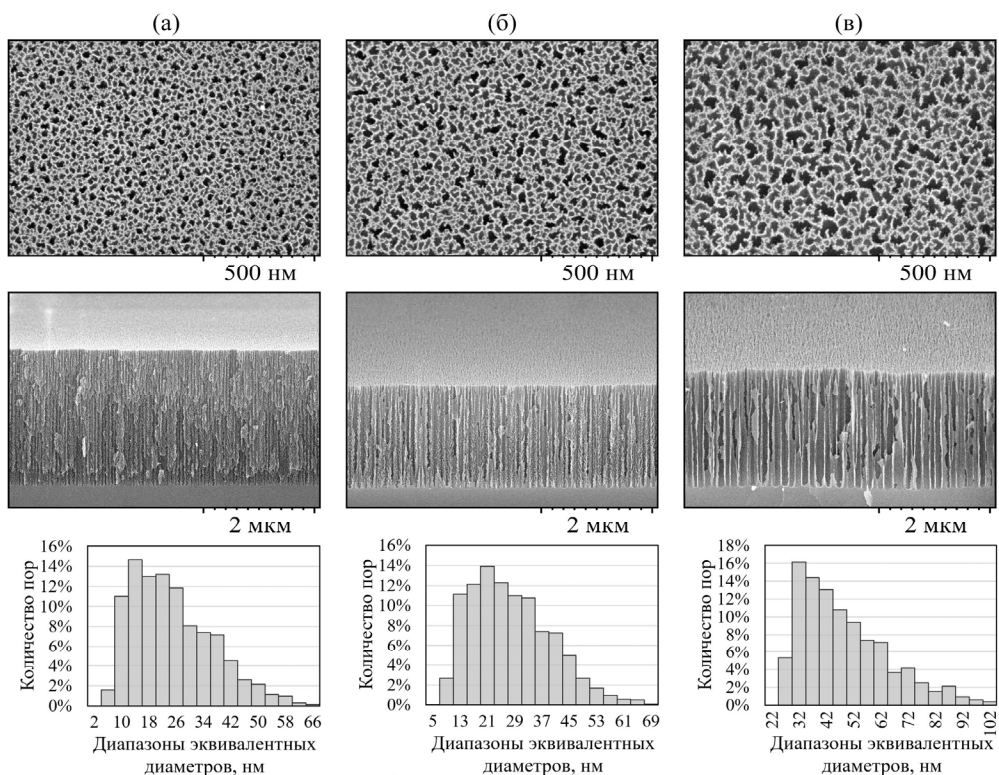
### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для формирования слоев ПК использовались монокристаллические кремниевые пластины *n*-типа с удельным сопротивлением 0,01 Ом·см и кристаллографической ориентацией (100). Слои ПК были получены путем электрохимического анодирования в химической ячейке, где кремниевая пластина выступала в роли рабочего электрода (анода), а спиральная платиновая проволока – контрэлектрода (катода). Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме с использованием потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT302N. Используемый электролит содержал одну объемную часть HF, три части воды и одну часть изопропилового спирта. Варьирование продолжительности процесса при различных значениях плотности анодного тока обеспечивало формирование слоев ПК с различной толщиной, пористостью и структурными параметрами. Микроскопические исследования морфологии поверхностей и поперечных сколов образцов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-4800. Для установления распределения геометрических параметров пор по размерам полученные электронные изображения поверхности анализировались с использованием программного комплекса ImageJ. При этом величина эквивалентного диаметра поры рассчитывалась как диаметр круга с площадью, равной площади данной поры.

Из-за особенностей протекания электрохимических процессов приповерхностный слой ПК характеризуется меньшим размером пор, что не позволяет делать выводы о структуре нижележащих слоев на основании изображений поверхности. В связи с этим приповерхностный слой каждого из анализируемых образцов ПК предварительно удалялся с использованием двухстадийной процедуры. Ее первая стадия включала химическое осаждение меди из водного раствора, содержащего 0,03 М CuSO<sub>4</sub> и 0,14 М HF, в течение 3 мин, приводящее к полному замещению приповерхностного слоя толщиной около 0,3 мкм слоем меди. На второй стадии выполнялось травление осажденной меди в 20 % растворе HNO<sub>3</sub> в течение 5 мин.

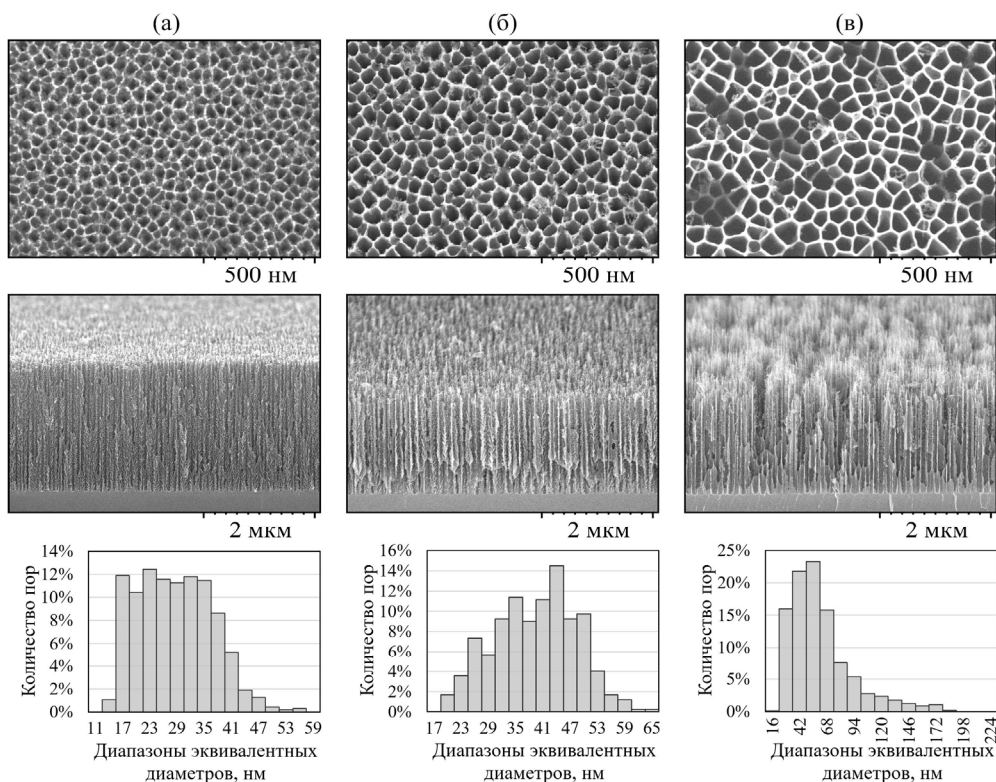
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхностей и сколов трех образцов толщиной 1,8–2,2 мкм, сформированных при различных плотностях тока, а также соответствующие гистограммы распределения пор по размерам (эквивалентным диаметрам), полученные на основе изображений поверхности. При увеличении плотности тока от 50 до 90 мА/см<sup>2</sup> среднее значение эквивалентного диаметра пор на поверхности изменяется в пределах от 26 до 50 нм, поверхностной пористости – от 42 до 46 %, средней толщины стенок между соседними порами – от 8 до 11 нм.



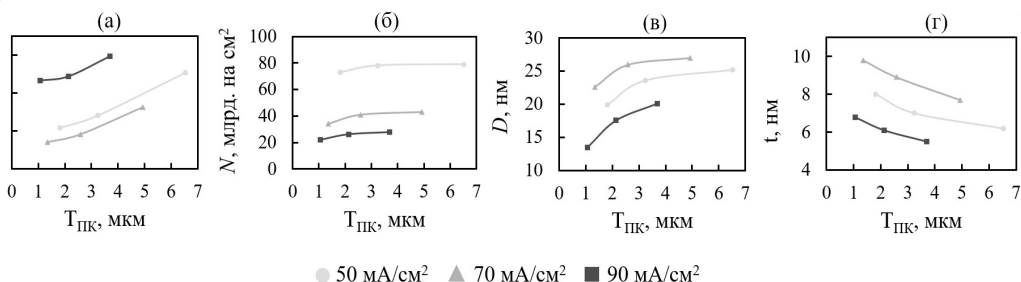
**Рисунок 1. Электронные изображения поверхности и сколов, а также распределение пор по эквивалентным диаметрам для образцов ПК близкой толщины, полученных анодированием монокристаллического кремния при плотностях тока (а) 50 мА/см<sup>2</sup>, (б) 70 мА/см<sup>2</sup> и (в) 90 мА/см<sup>2</sup> (исходные образцы)**

На рисунке 2 представлены изображения аналогичных образцов после реализации процедуры удаления приповерхностного слоя. Данный вариант дает наиболее достоверное представление об усредненной структуре слоя на глубине. Изменение значений плотности тока от 50 до 90 мА/см<sup>2</sup> позволяет формировать поры, обладающие на глубине слоя средними значениями эквивалентного диаметра в пределах от 32 до 60 нм, пористости – от 47 до 71%, толщины стенок пор – от 6 до 10 нм. Заметно, что в общем случае размер пор, а также значение пористости линейно возрастают по мере увеличения плотности тока, обеспечивая возможность воспроизводимо получать слои требуемой морфологии. Так, необходимые для формирования оптимальных двухслойных буферов слои с пористостью (на глубине) в 50% могут быть получены анодированием при 50 или 70 мА/см<sup>2</sup>, а с 60–70 % – обработкой при 90 мА/см<sup>2</sup>. Тем не менее, при избыточно больших плотностях тока может наблюдаться частичное разрушение пористого слоя, при дальнейшем повышении приводящее к его полному уничтожению (электрополировке). Кроме того, по мере увеличения плотности тока заметно возрастает неоднородность толщины, возникающая в результате процедуры удаления приповерхностного слоя ПК, что, вероятно, связано с проникновением раствора для осаждения меди на большую глубину.



**Рисунок 2. Электронные изображения поверхности и сколов, а также распределение пор по эквивалентным диаметрам для образцов ПК близкой толщины, полученных анодированием монокристаллического кремния при плотностях тока (а) 50 мА/см<sup>2</sup>, (б) 70 мА/см<sup>2</sup> и (в) 90 мА/см<sup>2</sup> (после удаления приповерхностного слоя)**

На рисунке 3 представлены зависимости различных структурных параметров слоев ПК (на глубине слоя) от толщины, определяемой продолжительностью анодной обработки.



**Рисунок 3. 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**

По мере увеличения толщины ПК наблюдается незначительное повышение пористости и размера пор, что связано с химическим травлением уже сформированных областей пористого скелета, приводящим к появлению градиента значений структурных параметров ПК от поверхности ко дну поры. Плотность расположения пор при увеличении длительности процесса остается неизменной, изменяясь только с ростом плотности тока.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Полученные зависимости структурных характеристик слоев ПК от режимов электрохимической анодной обработки демонстрируют возможность формирования пористых слоев требуемой морфологии для выполнения конкретной практической задачи. Для случая использования в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии нитрида галлия оптимальным вариантом являются двухслойные буферы из тонкого (до 0,5 мкм) верхнего слоя ПК с низкой пористостью (40–50 %) и второго относительно толстого (15–20 мкм) слоя ПК с более высокой пористостью (65–70 %). В случае использования подходов, изложенных в составе настоящего исследования, слои такого рода могут быть получены последовательным анодированием кремниевой пластины рассматриваемого типа при плотностях тока 70 и 90 мА/см<sup>2</sup> в течение 15 и 500 с, соответственно.

Представленные исследования выполнены в рамках задания 3.1.4 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника».

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ**

1. Lin, T. Growth and characterization of molecular beam epitaxial GaAs layers on porous silicon / T. Lin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 51. – P. 814-816.
2. Canham, L. Handbook of Porous Silicon / L. Canham. Springer, 2014. 629-635 pp.
3. Korotcenkov, G. Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One – New York : CRC Press, 2016.
4. Buzynin, Y. Heteroepitaxial GaN films on silicon substrates with porous buffer layers / Y. Buzynin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – Vol. 72. – P. 1499-1503.
5. Seredin, P. Influence of a Nanoporous Silicon Layer on the Practical Implementation and Specific Features of the Epitaxial Growth of GaN Layers on SiC/*por*-Si/*c*-Si Templates / P. Seredin [et al.] // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54. – P. 596-608.
6. Yonahara, T. ELTRAN® (SOI-Epi Wafer™) Technology / T. Yonehara and K. Sakaguchi // Progress in SOI Structures and Devices Operating at Extreme Conditions. – 2002. – Vol. 58. – P. 39–86.
7. Bondarenko, V. Porous silicon as buffer layer for heteroepitaxy of GaN on silicon wafers / V. Bondarenko [et al.] // IX International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics». – 2021. – P. 13–17.