

УДК 621.35

**ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ АНОДУВАННЯМ
В УЛЬТРАЗВУКОВОМУ ПОЛІ***М. В. ШЕПЦДА¹, О. І. КУНТИЙ¹, А. С. МАЗУР¹, Ю. В. СУХАЦЬКИЙ¹**Національний університет "Львівська політехніка"*

Наведено результати досліджень електрохімічного розчинення кремнію за анодного потенціалу $E = 3$ V у полі ультразвуку у розчинах флюоридної кислоти (HF) у диметилсульфоксиді (DMSO), диметилформаміді (DMF), ацетонітрилі (AN). Встановлено, що впродовж анодування на його поверхні формуються циліндричні пори зі середнім діаметром 150 nm, які рівномірно розподілені на підкладці. На їх геометрію і швидкість утворення впливають концентрація HF у розчині, тривалість електролізу, природа апротонного розчинника. Виявлено, що з підвищенням концентрації HF та анодних струмів збільшується швидкість формування поруватого кремнію (PSi). Пояснено вплив ультразвуку на анодування. Наведено результати сканівної електронної мікроскопії та гістограми розподілу частинок за розмірами залежно від умов анодного розчинення кремнію.

Ключові слова: поруватий кремній, анодування кремнію, ультразвук.

The results of studies of electrochemical dissolution of silicon at the anodic potential $E = 3$ V in the field of ultrasound in solutions of fluoric acid (HF) in dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), acetonitrile (AN) are presented. It is shown that during anodizing, cylindrical pores with an average diameter of 150 nm are formed on the silicon surface, which are evenly distributed on the substrate. It is established that the geometry of silicon pores and the rate of their formation are influenced by the following main factors: the concentration of HF in solution, the duration of electrolysis, the nature of the aprotic solvent. It is shown that the rate of formation of porous silicon (PSi) increases with increasing HF concentration and anode value. The influence of US on the anodizing process is explained. The results of scanning electron microscopy and histograms of particle size distribution depending on the conditions of anodic dissolution of silicon are presented.

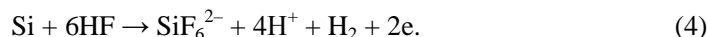
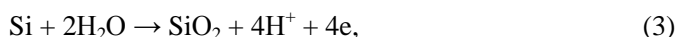
Keywords: porous silicon, silicon anodizing, ultrasound.

Вступ. Поруватий кремній (PSi) володіє унікальними фізичними, хімічними, оптичними і біологічними властивостями, тому ефективний у біомедицині [1–4], сонячних батареях [4, 5], електрохімічній енергетиці [1, 6], сенсоріці [1, 4, 7, 8], для електродів сонячного електролізу води [9], зберігання водню [10] тощо. Геометрія пор та архітектура поруватого шару визначають його функціональні характеристики. Тому керованому формуванню поруватої поверхні кремнію приділяють особливу увагу. Найбільш вивченими методами його одержання, що відповідають цим вимогам, є металактивоване хімічне [4, 5, 11, 12]; електрохімічне [3–5, 8, 10] та металактивоване електрохімічне травлення [13–15]. Перший – технологічно простий, другий та третій дають змогу отримувати PSi зі заданими геометрією пор й архітектурою поруватого шару. Це зумовлено насамперед тим, що головним в анодуванні є контроль густини струму. Окрім того, електрохімічним травленням вдається досягати високої швидкості формування поруватих шарів [16], що є одним із найважливіших критеріїв технологічності процесів.

Локальне розчинення поверхні кремнію із формуванням PСi під час анодування у флюоридовмісних розчинах відбувається за сумарною електрохімічною реакцією та реакцією комплексоутворення:

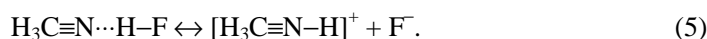


Зародження пор і подальший їх ріст – внаслідок анізотропії, тобто електрохімічної неоднорідності кремнієвої поверхні, зумовленої допантами D (В, Р, Sb, As), що утворюють сполуки з кремнієм Si_xD_y . Вони точково розміщені на кремнієві поверхні та в розчинах травлення виконують функцію катодних ділянок. Водночас протікають такі побічні процеси: пасивація кремнію та утворення газоподібного водню:



Перша є наслідком нестачі флюорид-йонів, що викликано дифузійними обмеженнями через геометрію пор. Через високу адгезію водню на кремнієвій поверхні у порах ускладнюється формування нанорозмірних пор та їх рівномірний розподіл у шарі.

Щоб уникнути цього, застосовують анодне розчинення кремнію у середовищі органічних апротонних розчинників, переважно AN, DMF, DMSO, PC [16–18]. Зокрема, електродонорні атоми в їх молекулах сприяють дисоціації слабкої флюоридної кислоти у результаті сольватації протонізованого гідрогену:



Внаслідок цього збільшується рухливість флюориду, а отже, поліпшується його дифузія у пори. Окрім того, маючи електродонорні властивості, молекули апротонних розчинників адсорбуються на поверхні кремнію в порах, виконуючи роль поверхнево-активних речовин і запобігаючи росту бульбашок водню та розтравлюванню бічної поверхні пор.

Органічні апротонні розчинники гальмують перебіг побічних процесів і сприяють формуванню однорідних поруватих шарів. Через швидкість травлення кремнію та велику глибину пор складно електрохімічно одержати PСi. Для підвищення швидкості дифузії йонів, видалення газоподібного водню з пор перспективне анодування кремнію в ультразвуковому (УЗ) полі, яке часто використовують під час електрохімічного одержання наноматеріалів [19–21]. Вплив УЗ поля на кремнію досліджували лише в праці [22].

Нижче вивчено вплив УЗ поля на формування поруватого кремнію анодним розчиненням в органічних апротонних розчинниках (DMSO, DMF, AN), що містять флюоридну кислоту.

Матеріали та методика випроб. Анодні процеси досліджували на потенціостаті IPC-Pro зі стандартною термостатованою коміркою при 20°C, розміщеному в УЗ ванні Jeken (Codyson) CE-5700A об'ємом 0,75 л. Робочим електродом слугувала пластина кремнію *n*-типу Si (100) компанії Crysteco з питомим опором 4,5 $\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, розміром 1×1 см, допоміжним – платинова, електродом порівняння – насичений хлоридсрібний електрод (Ag/AgCl) з містком Лугіна.

Перед кожним експериментом робочу поверхню кремнію очищували від оксидної плівки в 1% диметилсульфоксидному розчині флюоридної кислоти. Порувату поверхню отримували анодним розчиненням кремнієвої підкладки *n*-типу в УЗ полі з частотою 40 kHz у DMSO, DMF, AN розчинах HF і 0,05 М розчині $[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NClO}_4$ (струмопровідний додаток) при 20°C упродовж 20 min. Для дослідження впливу вмісту флюориду на її формування для анодування використовували такі співвідношення HF:DMSO в електrolіті: 1:2; 1:3 та 1:4. Після анодуван-

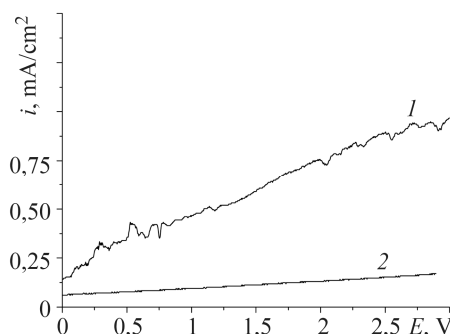
ня кремнієві зразки промивали у відповідному апротонному розчиннику, ізопропанолі та висушували в аргоні при 60°C.

Морфологію і склад осаду на кремнієвій поверхні вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Зображення модифікованої поверхні отримали, реєструючи вторинні електрони скануванням електронним пучком з енергією 20 keV. Хімічний склад осадів досліджували за результатом енергодисперсійного аналізу (EDX).

Результати та їх обговорення. В УЗ полі анодні струми за потенціалів до $E = 3\text{ V}$ на порядок вищі, ніж без такого впливу (рис. 1), що свідчить про суттєву інтенсифікацію розчинення кремнію.

Рис. 1. Анодні поляризаційні криві кремнію в полі УЗ (1) та без УЗ (2) за співвідношення HF:DMSO = 1:2; швидкість розгортання потенціалу 50 mV/s.

Fig. 1. Anodic polarization curves of silicon with ultrasound (US) (1) and without US (2) at the ratio of components HF:DMSO = 1:2; scanning speed of potential 50 mV/s.



УЗ поле підвищує швидкість анодного розчинення металів [23]. При цьому електрохімічне травлення рівномірне на усій поверхні. Під час анодування кремнію формується порувата поверхня, як і за відсутності поля (рис. 2). Отже, зберігається характерне для легованого кремнію локальне травлення. Проте УЗ суттєво посилює зародження пор та їх ріст [24, 25], що зумовлено підвищенням швидкості масоперенесення до електрода та швидкості електрохімічних і хімічних реакцій; поліпшенням дегазації на поверхні електрода; очищенням електрода від побічних продуктів. Перший чинник викликаний зменшенням товщини подвійного електричного шару та особливо ефективний для поруватих матеріалів. Решта сприяють інтенсифікації реакцій (1), (2), (4) у порах і виведенню з них утворених продуктів.

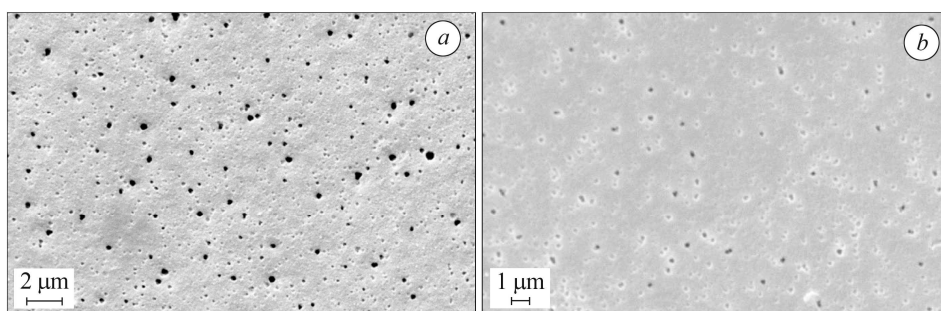


Рис. 2. SEM зображення поруватої поверхні кремнію, одержаної анодним розчиненням кремнієвої підкладки в УЗ полі впродовж 20 min (a) і без нього (b) за співвідношення компонентів електроліту HF:DMSO = 1:2.

Fig. 2. SEM image of the porous surface of silicon obtained by anodic dissolution of the silicon substrate for 20 min with US (a) and without it (b) at a ratio of the components in the electrolyte HF:DMSO = 1:2 .

Згідно з реакціями (1) і (2), швидкість утворення пор суттєво залежить від концентрації флюорид-йонів. УЗ поле суттєво не впливає на залежність концент-

рація HF–швидкість пороутворення. Виявили (рис. 3), що зі зменшенням вмісту флюоридної кислоти анодні струми i_{anode} зникають. Зокрема, за співвідношень [HF]:[DMSO] = 1:2; 1:3 та 1:4 їх максимальні значення становлять 12; 4 та 2 mA/cm² відповідно. Внаслідок цього погіршується щільність заповнення порами кремнієвої поверхні без суттєвої зміни їх діаметра. Отже, зародкоутворення суттєво залежить від концентрації флюоридної кислоти.

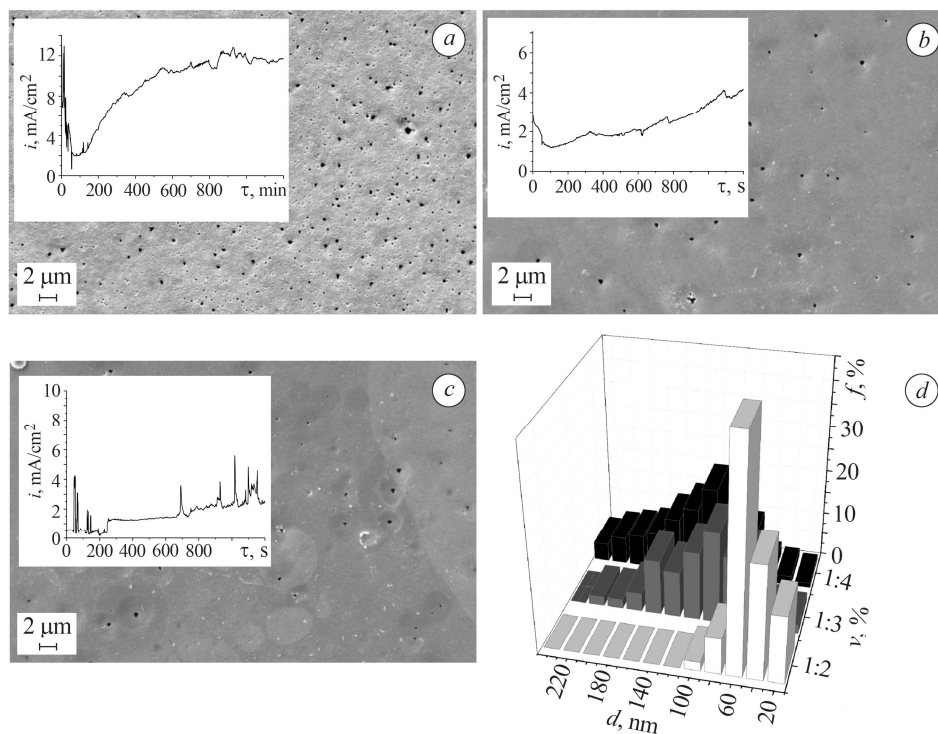


Рис. 3. SEM зображення поруватої поверхні кремнію після анодування в УЗ полі 20 min за співвідношення (v) компонентів електроліту HF:DMSO = 1:2 (a); 1:3 (b); 1:4 (c) та 3D гістограма розподілу діаметра його пор за розмірами d та кількістю f .

Fig. 3. SEM image of the porous surface of silicon obtained after anodizing of the silicon in the US for 20 min at a ratio (v) of the electrolyte components HF:DMSO = 1:2 (a); 1:3 (b); 1:4 (c) and 3D histogram of the distribution of its pores by size d and frequency f .

Зі збільшенням тривалості анодного розчинення спостерігається розтривлення поверхні підкладки через ріст уже наявних пор (рис. 4). Зокрема, якщо під час розчинення упродовж 20 min середній діаметр пор кремнію 150 nm, то за 40 min становить 250 nm. До того ж одночасно відбувається їх злиття.

УЗ поле дещо нівелює вплив електродонорних властивостей органічних апротонних розчинників. Зокрема, найвищі значення анодних струмів (18...22 mA/cm²) у DMF розчинах (рис. 5a), найнижчі (10...12 mA/cm²) – у розчинах DMSO (рис. 3a), тоді як значення їх донорних чисел практично однакові – 28 і 29 відповідно. В AN розчинах $i_{\text{anode}} = 12...14$ mA/cm² (рис. 5b), притому, що його донорне число невисоке – 14. У DMF розчинах формуються також найменші за діаметром нанопори (~ 100 nm), які рівномірно розподілені на поверхні (рис. 5a). У DMSO та AN середні розміри пор відповідно ~ 150 і ~ 100 nm.

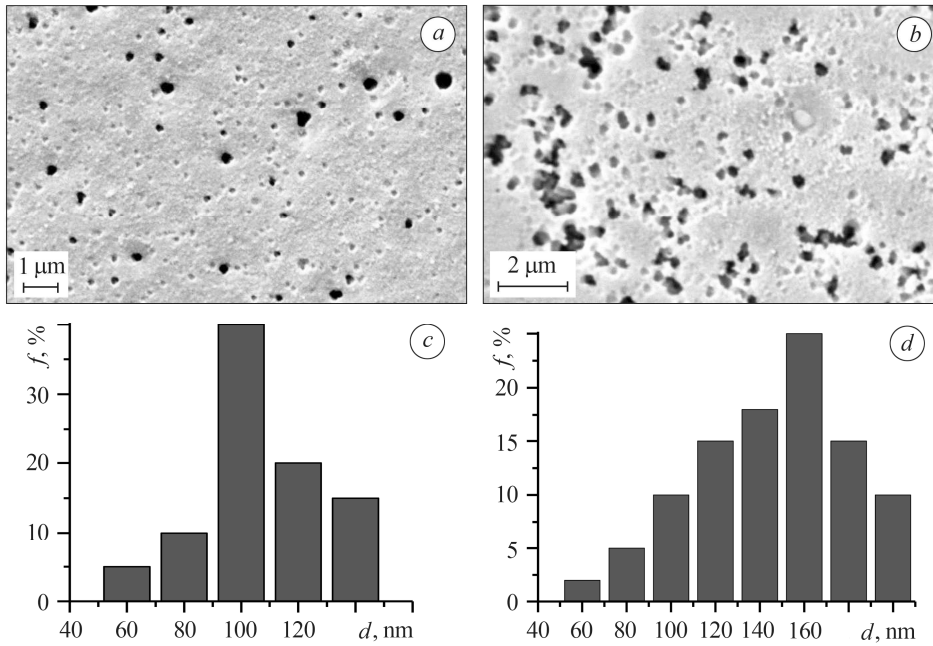


Рис. 4. СЕМ зображення поруватої поверхні кремнію після анодування в УЗ полі впродовж 20 (а) та 40 min (b) за співвідношення компонентів електроліту HF:DMSO = 1:2, а також гістограми діаметра пор кремнію d та їх кількості f на поверхні підкладки (c, d).

Fig. 4. SEM image of the porous surface of silicon, obtained by its anodizing in the US for 20 (a) and 40 min (b) at a ratio of the electrolyte components HF:DMSO = 1:2 and histogram of the pore diameter of silicon d and its frequency f on the surface substrate (c, d).

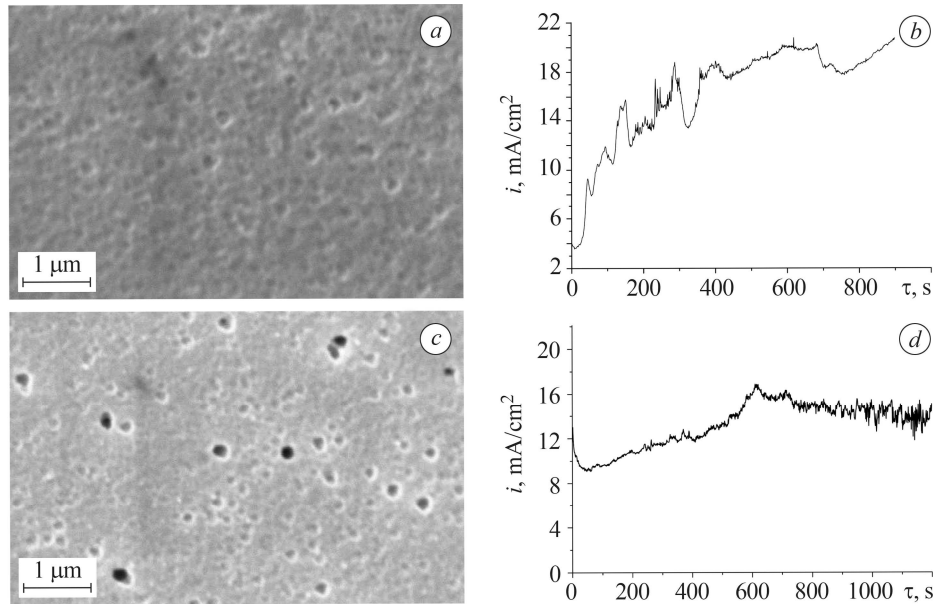


Рис. 5. СЕМ зображення поруватої поверхні кремнію та хронометричні криві після його анодування в УЗ полі у DMF (a, b) та AN (c, d) розчинах впродовж 20 min за співвідношення компонентів HF:DMF та HF:AN = 1:2.

Fig. 5. SEM images of porous silicon surface and chronometric curves obtained by anodizing silicon in ultrasound in DMF (a, b) and AN (c, d) solutions for 20 min at a ratio of the components HF:DMF and HF:AN = 1:2.

ВИСНОВКИ

Під час анодного розчинення кремнію в органічних апротонних розчинниках (DMSO, DMF, AN) в УЗ полі за $E = 3V$ формується нанопоруватий кремній (100...150 nm) з рівномірним розподілом пор на поверхні підкладки. На цей процес впливають співвідношення компонентів HF:DMSO у розчині, тривалість електролізу та природа органічного апротонного розчинника. З підвищенням вмісту флюоридної кислоти збільшується щільність пор на підкладці, а з тривалістю процесу зростає їх діаметр.

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України. Договір 2020.02/0309 (№ 0120U105247 “Дизайн поліфункціональних наноструктурованих моно- та біметалів з електрокаталітичними та антимікробними властивостями”).

1. *Porous silicon membranes and their applications: Recent advances* / R. Vercauteren, G. Scheen, J.-P. Raskin, and L. A. Francis // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – **318**. – P. 112486. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112486>.
2. *Kulyavtsev P. A. and Spencer R. P. Drug delivery via porous silicon: a focused patent review* // *Pharmaceutical Patent Analyst*. – 2017. – **6**, № 2. – P. 77–85. <https://doi.org/10.4155/ppa-2016-0042>.
3. *Methods, properties and applications of porous silicon* / E. Xifré-Pérez, J. Ferré-Borrull, J. Pallarés, and L. F. Marsal // *Electrochem. Eng. Nanoporous Mat. Springer Series in Materials Science*. – 2015. – **220**. – P. 37–63. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20346-1_2.
4. *Porous silicon – A versatile platform for mass-production of ultrasensitive SERS-active substrates* / N. Khinevich, H. Bandarenka, S. Zavatski, K. Girel, A. Tamulevičienė, T. Tamulevičius, and S. Tamulevičius // *Microporous and Mesoporous Mat.* – 2021. – **323**. – P. 111204.
5. *Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications* / X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole, and D. J. Fray // *Energy & Environmental Sci.* – 2014. – **7**. – P. 3223–3263. <https://doi.org/10.1039/C4EE01152J>.
6. *Kobayashi M., Suzuki T., and Hayase M. A miniature fuel cell with monolithically fabricated Si electrodes – reduction of residual porous Si on catalyst layer* // *J. of Power Sources*. – 2014. – **267**. – P. 622–628. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.108>.
7. *Porous silicon-based aptasensors: toward cancer protein biomarker detection* / S. Arshavsky-Graham, S. J. Ward, N. Massad-Ivanir, T. Scheper, S. M. Weiss, and E. Segal // *ACS Measurement Sci. Au.* – 2021. – **1**, № 2. – P. 82–94. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00019>.
8. *Cheng X. and Guan B. Optical biosensing and bioimaging with porous silicon and silicon quantum dots (invited review)* // *Progress in Electromagnetics Res.* – 2017. – **160**. – P. 103–121. <https://doi.org/10.2528/PIER17120504>.
9. *Chandrasekaran S., Nann T., and Voelcker N. H. Nanostructured silicon photoelectrodes for solar water electrolysis* // *Nano Energy*. – 2015. – **17**. – P. 308–322. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.022>.
10. *Investigation of porous silicon thin films for electrochemical hydrogen storage* / S. Merazga, A. Cheriet, K. M'hammedi, A. Mefoued, and N. Gabouze // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2019. – **44**, № 20. – P. 9994–10002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.017>.
11. *Deposition of gold nanoparticles via galvanic replacement in DMSO and their influence on formation of silicon nanostructures* / M. Shepida, O. Kuntiyi, S. Nichkalo, G. Zozulya, and S. Korniy // *Adv. in Mat. Sci. and Eng.* – 2019. – **2019**. – Article ID 2629464. – P. 7.
12. *Kuntiyi O. I., Zozulya G. I., and Shepida M. V. Nanoscale galvanic replacement in non-aqueous media: A mini-review* // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2020. – № 4. – P. 5–15.
13. *Macroporous silicon formation on low-resistivity p-type c-Si substrate by metal-catalyzed electrochemical etching* / Z. Li, L. Zhao, H. Diao, C. Zhou, H. Li, and W. Wang // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – **8**, № 1. – P. 1163–1169.
14. *Metal assisted anodic etching of silicon* / C. Q. Lai, W. Zheng, W. K. Choi, and C. V. Thompson // *Nanoscale*. – 2015. – **7**, № 25. – P. 11123–11134.

15. Cao D. T., Anh C. T., and Ngan L. T. Q. Vertical-aligned silicon nanowire arrays with strong photoluminescence fabricated by metal-assisted electrochemical etching // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2020. – **15**, № 1. – P. 127–135.
16. *Ultrafast* fabrication of high-aspect-ratio macropores in P-type silicon: toward the mass production of microdevices / D. Ge, W. Li, L. Lu, J. Wei, X. Huang, L. Zhang, P. J. Reece, S. Zhu, and J. J. Gooding // *Mater. Res. Lett.* – 2018. – **6**, № 11. – P. 648–654.
17. *Deposition* of gold nanoparticles on silicon in the pulse mode of electrolysis in a DMSO solution / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, O. Y. Dobrovets'ka, S. A. Kornii, Y. I. Eliyashevs'kyi // *Materials Science.* – 2019. – **55**, № 3. – P. 417–423. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00319-7>.
18. *Fabrication* of porous Si particles by barrel anode etching / T. Yanagishita, S. Ueno, K. Taniguchi, and H. Masuda // *Chemistry Lett.* – 2016. – **45**, № 7. – P. 708–710.
19. *Fundamental* studies of sonoelectrochemical nanomaterials preparation / P. Sakkas, O. Schneider, S. Martens, P. Thanou, G. Sourkouni, and C. Argiris // *J. of Appl. Electrochem.* – 2012. – **42**, № 9. – P. 763–777.
20. *Recent* developments in the sonoelectrochemical synthesis of nanomaterials / M. Hujjatul Islam, M. T. Y. Paul, O. S. Burheim, and B. G. Pollet // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2019. – **59**. – P. 104711.
21. *Sonoelectrochemical* synthesis of silver nanoparticles in sodium polyacrylate solution / O. Kuntiyi, M. Shepida, M. Sozanskyi, Y. Sukhatskiy, A. Mazur, A. Kytsya, and I. Bazylyak // *Biointerface Research in Applied Chemistry.* – 2021. – **11**, № 4. – P. 12202–12214. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>.
22. *Nativ-Roth E., Rechav K., and Porat Z.* Deposition of gold and silver on porous silicon and inside the pores // *Thin Solid Films.* – 2016. – **603**. – P. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.020>.
23. *Anodic* dissolution of silver in ultrasonic field / V. T. Yavors'kyi, O. I. Kuntiyi, S. I. Kozak, and V. M. Sribnyi // *Materials Science.* – 1999. – **35**, № 6. – P. 893–895. <https://doi.org/10.1007/BF02359476>.
24. *Sonoelectrochemistry* for energy and environmental applications / J. Theerthagiri, J. Madhavan, S. J. Lee, M. Y. Choi, M. Ashokkumar, and B. G. Pollet // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2020. – **63**. Article ID 104960. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104960>.
25. *Sonoelectrochemical* synthesis of antibacterial active silver nanoparticles in rhamnolipid solution / M. Shepida, O. Kuntiyi, M. Sozanskyi, and Y. Sukhatskiy // *Adv. in Mat. Sci. and Eng.* – 2021. – 2021. Article ID 7754523. <https://doi.org/10.1155/2021/7754523>.

Одержано 07.12.2021