

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ І НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Є.І. Зубко

*Запорізька державна інженерна академія
Україна*

Надійшла до редакції 25.03.2013

Показана можливість створення багат шарових покриттів шляхом модифікування методики електролітичного травлення поверхні монокристалічного кремнію. При травленні використовували добавки HCl і HBr. Методами електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу встановлено, що варіювання складом електроліту і густиною струму приводить до наноструктурування поверхні кремнію в виді шарів різної товщини (200 – 400 нм), морфології і поруватого кремнію.

Ключові слова: поруватий кремній, модифікація поверхні, наноструктурування.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Е.И. Зубко

Показана возможность создания многослойных покрытий путем модифицирования методики электролитического травления поверхности монокристаллического кремния. При травлении использовали добавки HCl и HBr. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа установлено, что варьирование составом электролита и плотностью тока приводит к наноструктурированию поверхности кремния в виде слоев разной толщины (200 – 400 нм), морфологии и пористости.

Ключевые слова: пористый кремний, модификация поверхности, наноструктурирование.

FUNCTIONALIZATION AND NANOSTRUCTURIZATION POROUS SILICON SURFACE LAYERS

E.I. Zubko

The possibility of creating multilayer coatings by modifying the method of electrolytic etching of single crystal silicon. Additives used in etching and HCl HBr. By electron microscopy, X-ray diffraction analysis showed that the variation in the composition of the electrolyte and the current density results in a nanostructured surface of silicon in the form of layers of different thickness (200 – 400 nm), morphology and porosity.

Keywords: porous silicon, surface modification, nanostructuring.

ВСТУП

Загальні тенденції розвитку напівпровідникової електроніки, зокрема сонячної енергетики, пов'язані з пошуком нових матеріалів, які в змозі забезпечити необхідні якісні характеристики матеріалів та високі технічно-економічні показники їх виготовлення. Значний інтерес останнім часом привернутий до наноструктурованих плівкових напівпровідникових матеріалів, виготовлених із застосуванням низькотемпературних електрохімічних процесів. Зокрема поруватого кремнію (ПК), який одержують шляхом анодного травлення монокристалічного кремнію в розчинах плавикової кислоти [1, 2]. ПК являє собою керовану, шляхом зміни умов травлення,

поруваату систему різної морфології, розмірів та орієнтації [3, 4]. Нанокристалічний характер одержаних матеріалів обумовлює прояв квантово-розмірних ефектів, розширення ширини забороненої зони, що може суттєво збільшити спектр застосування таких матеріалів. Слід очікувати, що удосконалення технологічних операцій виготовлення за рахунок зміни, комбінування та модифікації умов анодного травлення може привести до відкриття нових властивостей матеріалів на основі ПК. Зокрема перспективною є розробка світлопоглинаючих шарів сонячних елементів. В яких поверхнева рекомбінація може бути мінімізована за рахунок варіювання, як глибини та діаметру пор ПК. Так і оптичних характеристик матеріа-

лів, що дозволить суттєво збільшити коефіцієнт поглинання потоку падаючих на поверхню фотонів. І тим самим збільшити ККД сонячних елементів. Прикладом може бути недавно описана в роботах [5 – 7] можливість гнучкого регулювання поруватої системи шляхом добавок вільних галогенів (Br, J) в електроліт, що пояснюється авторами утворенням донорно-акцепторних пар при адсорбції галогенів на поверхні кремнію та збільшенням пористості зразків. В цьому випадку можна передбачити зміну структурних та оптичних характеристик матеріалів, еволюція яких в різних технологічних режимах одержання ПК досліджена в роботі [7]. Де описано вплив галогенів на процеси порутворення.

Метою даної роботи була розробка хімічної технології наноструктурування поверхневих шарів поруватого кремнію для потреб фотоенергетики і наноелектроніки.

У роботі вирішувалося завдання одержання шарів поруватого кремнію (ПК) в електролітах з додаванням соляної і бромистої кислот. Очікувалося, що взаємодія галогенів з поверхнею кремнієвої пластини при анодному травленні приводить до утворення великих і дрібних пор.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі використовувалися пластини монокристалічного кремнію марки КДБ-4,5 з орієнтацією (100) *p*-типу товщиною 300 мкм. Концентрація легуючої домішки бору становила $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Анодне травлення проводили при кімнатному освітленні зразка. Оцінка поруватості зразка вимірювалась гравіметричним методом. В табл. 1 представлені параметри формування ПК.

Для дослідження морфології шарів ПК застосовано растрову електронну мікроскопію. Проведені дослідження фазового, елементарного складу методами рентгенівської дифрактометрії. Були використані електронний мікроскоп РЕМ-106Н і рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М.

Дослідження морфології поверхні одержаних модифікованих шарів монокристалічного кремнію проводили на растровому електронному мікроскопі типу РЕМ-106Н з системою рентгенівського мікроаналізу за енергетичною дисперсією. Прискорювальна напруга 20 кВ, струм електронного зонда 45 – 90 мкА. Роботу проводили в режимі вторинних електронів, при збільшенні $\times 5000$ на робочому відрізку 10,7 мм.

Рентгенографічне дослідження зразків ПК проводили відразу після їх одержання, невідокремленими від монокристалічної пластини. Використовувалося $\text{Co}_{K\alpha}$ – випромінювання ($\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$) у режимі 2θ від 15 до 100° з кроком 0,1, експозицією 3 с і постійною часу $0,5 \cdot 10^3$. При одержанні дифракційних картин була використана методика асиметричної геометрії рентгенографування [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В роботі [9, 10] зазначалось, що при збільшенні концентрації в електроліті галогенів розміри пор збільшуються незалежно від часу травлення, що підтверджувалось методами оптичної мікроскопії при розгляді відколу отриманих поруватих структур сформованих в електролітах $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 4:20:0,5$ ваг.% і $\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$ ваг.%. Товщина ПК і розмір пор яких становив 15 мкм і 100 – 150 нм, 7 мкм і 500 нм відповідно. Це характерно для зразків, які мають товщину

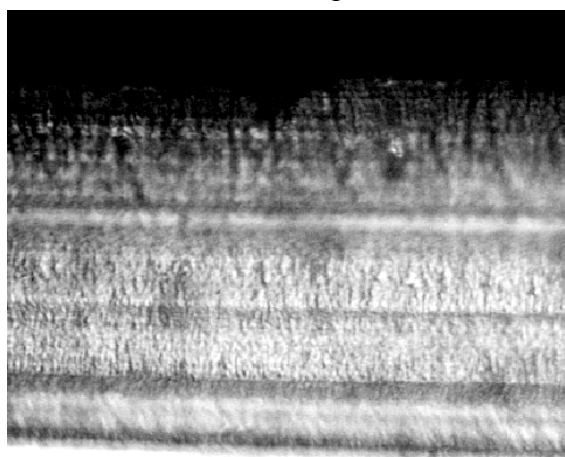
Таблиця 1

Параметри формування ПК

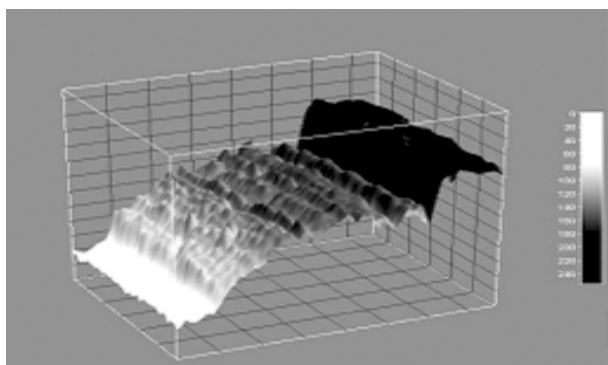
Група	Позначення зразка	Компоненти електроліту	Склад електроліту, ваг.%	Вміст галогену, ваг.%	Час травлення, хвил.	Щільність струму, mA/cm^2	Поверхневий опір МК, Ом	Поруватість, <i>P</i> , %
1	1	$\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$	4:20:0,5	2	10	50/40	0,3	84
	2	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$	1:6:0,5	6,8	5	50	0,5	62
2	1	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	4:20:0,5	2	5	50	0,5	79
	2	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	1:6:0,5	6,8	7	50	0,27	59
	3	$\text{HF}(42%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr}$	4:20:0,5	2	0,5	50	0,5	66

більше 1 мкм. Але існують деякі функціональні особливості хімічної модифікації поверхні поруватого кремнію для зразків, які мають товщину менше 500 нм. До таких функціональних особливостей слід віднести можливість формування багатшарових покриттів шляхом модифікації поруватого кремнію добавками бромистоводородної кислоти і її сумішами.

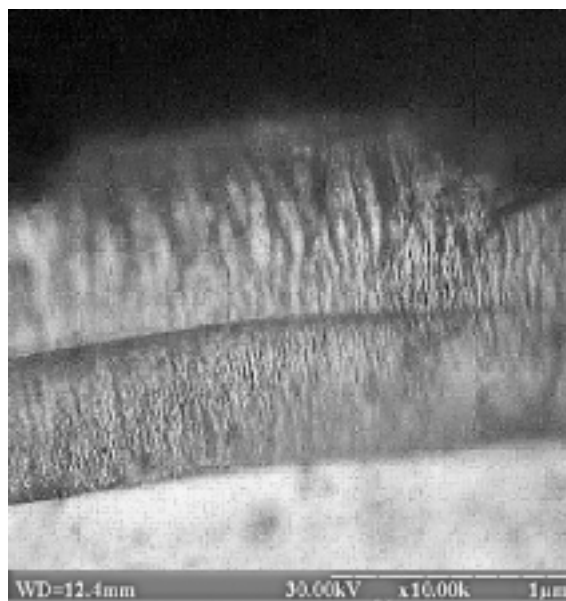
На рис. 1а представлено зображення растрової електронної мікроскопії відколу поруватого кремнію (група 2, зразок 3), що має товщину 240 нм і розміри пор 10 нм. На якому поруваті шари утворюються паралельно пластині монокристалічного кремнію (МК). Тобто травлення, в плинні 1 хвилини, відбувається рівномірно по своїй поверхні у глибину пластини з утворенням тринадцяти шарів, що підтверджується 3D зображенням наноструктури відколу (рис. 1б). Але даний ефект спостерігається тільки для зразків, виготовлених в електролітах HF(42%):H₂O:HBr, що пояснюється зменшенням концентрації HBr, внаслідок



а)



б)



в)

Рис. 1. Мікрофрактограми відколів зразків поруватого кремнію: а) зі збільшенням $\times 20000$; б) 3D зображення наноструктури відколу поверхневого шару монокристалічного кремнію після модифікування; в) зі збільшенням $\times 10000$.

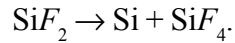
док випаровування її з розчину, як первинного продукту електролізу за умов нікелевого катоду на якому спостерігається виділення водню і накоплення іонів OH⁻. Так званого витіснення її, як більш слабшої по активності до окиснення на аноді ніж HF, що має стандартний окислювально-відновлювальний потенціал 2,87 В ($2F^- + 2e^- \rightarrow F_2$). На відміну від зразків виготовлених в електроліті HF(42%):H₂O:HCl, де HCl діє як інгібітор і зменшує дію хімічних реакцій: корозію нікелю, утворення водню, окиснення Si.

Також було виготовлено протягом 2 хвилин порувату структуру (група 1, зразок 1) при зміні густини струму з 50 мА/см² до 40 мА/см² (рис. 1в). На поверхні обох зразків спостерігаються нанокристаліти, що утворюють аморфну плівку.

Властивості таких поверхневих аморфних плівок на ПК при використанні пластин *n*- і *p*-типу описані в роботах [11, 12]. За своєю природою вони представляють структуру складного хімічного складу, в основу яких входить аморфний кремній і інші продукти електрохімічної реакції (гідриди, оксиди Si і т.і.). Вже у ранніх роботах [11] було відзначено, що аморфізовані плівки, близькі по властивостях до аморфного кремнію і ефективно утворю-

ються в електролітах з вмістом $\text{HF} > 8$ мас. % (а саме такі електроліти в основному застосовувалися в даній роботі).

Згідно з моделю Тернера-Меммінга-Сквондта [11] утворення аморфного кремнію на стінках і поверхні пор відбувається при переході біфторида кремнію в тетрафторид кремнію:



Аморфна структура поверхневої плівки на одержаних зразках ПК підтверджувалася вивченням рентгенівських дифрактограмм (рис. 2).

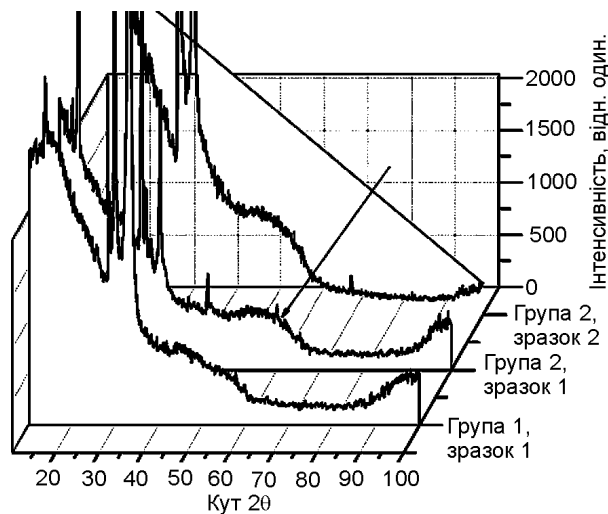


Рис. 2. Рентгенофазовий аналіз зразків поруватого кремнію (стрілкою зображено широке “галло”, розширення дифракційних рефлексів).

Застосування методів рентгенівської дифрактометрії для дослідження ПК і близьких матеріалів описано в роботах [13 – 15]. На рентгенівських дифрактограмах в області кутів 30° і 34° встановлено рефлекси, що відповідають МК з відповідними h, k, l .

В ході проведення аналізу для перших зразків першої та другої груп фіксувалось широке “галло” (розширення дифракційних рефлексів) в області кутів $19,75 - 26,6^\circ$ і $21,3^\circ - 28,4^\circ$, що пов’язано не тільки з існуванням аморфної фази, але й зі зменшенням розмірів мікрокристалітів.

Автори робіт [16, 17] для зразків ПК з високою поруватістю використовували даний широкий рефлекс для визначення розмірів кристалітів. Оцінки розмірів мікрокристалітів A проводилися на підставі формули Шеррера

$$A = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де β – напівширина рефлексу, а θ – кут знаходження максимуму рефлексу.

За формулою (1) були розраховані розміри мікрокристалітів аморфної фази, які становили $0,2884 \text{ \AA}$ (група 1, зразок 1) і $0,2782 \text{ \AA}$ (група 2, зразок 1). Також на цих зразках спостерігались рефлекси в області кутів $28,55^\circ$ і $28,7^\circ$ з напівшириною рефлексу 1° , які відповідали розмірам нанометрових кристалітів кремнію $2,038 \text{ \AA}$ і $2,0409 \text{ \AA}$ відповідно.

На зразках 2 груп 1 і 2 в вищезазначеній області кутів 2θ з напівшириною рефлекса $0,8^\circ$ і $1,5^\circ$ відповідно розміри кремнію з нанометровими кристалітами дорівнювали $2,5463 \text{ \AA}$ і $1,3606 \text{ \AA}$. Аморфне “галло” в заданих зразках не спостерігалось при цьому формувались багат шарові покриття в розчинах $\text{HF}(42\%): \text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$ ваг. %, які мали розмір пор $30 - 40$ нм. Такі структури треба використовувати при створенні сонячних елементів нового покоління. Слід очікувати, що кожний наступний шар буде збирати сонячне світло, посилювати вплив попереднього й направляти під найбільш ефективним для поглинання кутом, утримуючи тим самим відбиті промені. Це, у свою чергу, може підвищити коефіцієнт корисної дії сонячної панелі і створення поглинаючого матеріалу здатного виконувати функції антивідбиттєвих покриттів.

ВИСНОВКИ

Вперше встановлені особливості формування багат шарових покриттів на основі поруватого кремнію в електролітах $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 4:20:0,5$ ваг.% і $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$ ваг.%. Показано, що поруваті шари утворюються паралельно підкладці монокристалічного кремнію і рівномірно по всій поверхні в глибину пластини з утворенням 13 шарів при товщині поруватого кремнію в $200 - 400$ нм. Формування багат шарового поруватого кремнію в цих електролітах пояснюється тим, що в процесі електролітичного анодування HBr витісняється з розчину плавиковою кислотою шляхом поступового випарювання, не реагує з Ni (матеріал катоду), утворює нестійкі бінарні з’єднання SiF_4 . Тому з кількох процесів буде протікати той, здійснення якого сполучене з мінімальними витратами енергії, а це при нагріванні електроліту стосується посту-

пового випарювання парів бромю. При розгляді структур сформованих в електролітах $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 4:20:0,5$ ваг.% і $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:6:0,5$ ваг.%, необхідно зазначити, що процеси створення поруватого кремнію при додаванні HCl різняться від вищезазначених процесів тим, що хімічна активність хлору більша, ніж у бромю, і треба врахувати участь і енергію гідротації галогенід-іонів. Тому при додаванні в розчин HCl його можна назвати інгібітором, що вповільнює хімічні реакції. Для технологічних потреб антивідбиттєвих покриттів обрано концентрацію розчину $\text{HF}(42\%):\text{H}_2\text{O}:\text{HBr} = 1:6:0,5$ ваг.%, які мали розмір пор 30–40 нм, що не має у своєму складі на поверхні ПК аморфну плівку. Так як видалення аморфної плівки з наноструктурованої поверхні поруватого кремнію є досить складною технологічною операцією, що потребує подальших розробок.

ЛІТЕРАТУРА

- Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon//Bell Syst. Techn. Jour. – 1956. – Vol. 35. – P. 333-347
- Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions//J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5. – P. 402-405.
- Arita Y., Sunohara Y. Formations and properties of porous silicon films//J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 285-295.
- Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами//Соровский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101-107.
- Ельцов К.Н. Применение поверхностных химических реакций в нанотехнологии//Вестник российской академии наук. – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 985 - 990.
- Захарченко К.В., Караванский В.А., Котковский Г.Е., Кузнецов М.Б., Чистяков А.А. Эффект резонансного безизлучательного переноса возбуждения в пористом кремнии на молекулы I_2 , сорбированные в порах//Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 73, №. 10. – С. 578-582.
- Болотов В.В., Стенькин Ю.А., Давлеткильдеев Н.А., Кривоzubов О.В., Пономарева И.В. Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния//Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 100-103.

- Никитина Е.А., Фофанов А.Д. Эволюция дифракционных картин пористого кремния// Электронный научный журнал “Исследовано в России”. – 2006. – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/057.pdf>. – С. 578-584.
- Зубко Є.І. Вплив фотоанодування на морфологію та електрофізичні властивості шарів поруватого кремнію, модифікованих HCl і HBr //Металургія: Збірник наукових праць. – 2012. – № 26. – С. 117-121.
- Зубко Є.І., Дикий К.Л. Вплив дефектоутворення поверхні монокристалічного кремнію на склад продуктів електрохімічного анодування//Металургія: Збірник наукових праць. – 2011. – № 23. – С. 128-135.
- Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions//Surf. Sc. – 1966. – Vol. 4. – P. 109-124.
- Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions// J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 476-483.
- Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films//J. of Lumin. – 1999. – Vol. 80. – P. 193-198.
- Salonen J., Bjorkqvist M., Laine E. Comparison of different methods in microstructural characterization of porous silicon//J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33, pt. 3. – P. 504-506.
- Vita A., Morante J.R., Causat B. et al. Phase segregation in SIPOS: formation of Si nanocrystals//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 536. – P. 481-486.
- Metzger T.H., Binder M., Peisl J. Structure and morphology of porous silicon//In “Properties of porous silicon”, edited by Canham L. – Malvern: DERA. – 1997. – P. 112-117.
- Metzger H., Franz H., Binder M. et al. X-ray investigation of porous silicon under angles of grazing incidence and exit//J. of Lumin. – 1993. – Vol. 57. – P. 201-204.

LITERATURA

- Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon//Bell Syst. Techn. Jour. – 1956. – Vol. 35. – P. 333-347
- Turner D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions//J. Electrochem. Soc. – 1958. – Vol. 5. – P. 402-405.
- Arita Y., Sunohara Y. Formations and properties of porous silicon films//J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124. – P. 285-295.

4. Zimin S.P. Poristyj kremnij – material s novymi svojstvami//Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 2004. – T. 8, № 1. – S. 101-107.
5. El'cov K.N. Primenenie poverhnostnyh himicheskikh reakcij v nanotehnologii//Vesnik rossijskoj akademii nauk. – 1997. – T. 67, № 11. – S. 985 - 990.
6. Zaharchenko K.V., Karavanskij V.A., Kotkovskij G.E., Kuznecov M.B., Chistyakov A.A. 'Efekt rezonansnogo bezizluchatel'nogo perenosa vzbuzhdeniya v poristom kremnii na molekuly I₂, sorbirovannye v porah//Pis'ma v Zh'ETF. – 2001. – T. 73, №. 10. – S. 578-582.
7. Bolotov V.V., Sten'kin Yu.A., Davletkildeev N.A., Krivozubov O.V., Ponomareva I.V. Vliyanie galogenov na obrazovanie i svojstva sloev poristogo kremniya//Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2009. – T. 43, № 1. – S. 100-103.
8. Nikitina E.A., Fofanov A.D. 'Evoluciya difrakcionnyh kartin poristogo kremniya//'Elektronnyj nauchnyj zhurnal "Issledovano v Rossii". – 2006. – <<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/057.pdf>. S. 578-584>.
9. Zubko E.I. Vpliv fotoanoduvannya na morfologiyu ta elektrofizichni vlastivosti shariv poruvatogo kremniyu, modifikovanih HCl i HBr//Metalurgiya: Zbirnik naukovih prac'. – 2012. – № 26. – S. 117-121.
10. Zubko E.I., Dikij K.L. Vpliv defektoutvorenniya poverhni monokristalichnogo kremniyu na sklad produktiv elektrohimichnogo anoduvannya// Metalurgiya: Zbirnik naukovih prac'. – 2011. – № 23. – S. 128-135.
11. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions//Surf. Sc. – 1966. – Vol. 4. – P. 109-124.
12. Unagami T. Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions// J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127. – P. 476-483.
13. Andrianov A.V., Polisski G., Morgan J. et. al. Inelastic light scattering and X-ray diffraction from thick free-standing porous silicon films//J. of Lumin. – 1999. – Vol. 80. – P. 193-198.
14. Salonen J., Bjorkqvist M., Laine E. Comparison of different methods in microstructural characterization of porous silicon//J. Appl. Crystallogr. – 2000. – Vol. 33, pt. 3. – P. 504-506.
15. Vita A., Morante J.R., Caussat B. et al. Phase segregation in SIPOS: formation of Si nanocrystals//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – Vol. 536. – P. 481-486.
16. Metzger T.H., Binder M., Peisl J. Structure and morphology of porous silicon//In "Properties of porous silicon", edited by Canham L. – Malvern: DERA. – 1997. – P. 112-117.
17. Metzger H., Franz H., Binder M. et. al. X-ray investigation of porous silicon under angles of grazing incidence and exit//J. of Lumin. – 1993. – Vol. 57. – P. 201-204.