

УДК 621.794:546.48

К. ф.-м. н. И. Р. ЯЦУНСКИЙ

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

E-mail: yatsunskiy@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИГОДНОГО ДЛЯ СЕНСОРИКИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ НЕЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ MacEtch

Для получения микро- и наноструктур пористого кремния предлагается использовать метод неэлектролитического травления MacEtch (metal assisted chemical etching). Представлены результаты исследования морфологии структур, полученных при разных параметрах процессов осаждения и травления, и показана возможность их использования в качестве сенсоров газов и биологических объектов.

Ключевые слова: пористый кремний, неэлектролитическое (химическое) травление.

Перспективы использования разнообразных пористых структур, в частности на основе кремния, в качестве сенсоров базируются в первую очередь на использовании уникальных физико-химических свойств этих структур по отношению к детектируемому веществу. Поскольку между морфологией наноструктур и интенсивностью адсорбции газов и биообъектов наблюдается прямая зависимость [1–4], создание пригодного для сенсорики качественного материала с заданными свойствами невозможно без контроля параметров процесса формирования пористой структуры.

Одним из основных методов получения пористого кремния последние 20 лет является электрохимическое травление [1]. Благодаря своей простоте метод широко распространился, однако с его помощью можно получать лишь пористые микро- и наноструктуры с неравномерным распределением пор. Это ограничивает его применение в области получения материалов для сенсоров, поскольку, как показывают исследования, для эффективного детектирования различных молекул и биообъектов следует использовать не простые пористые структуры, а более сложные, имеющие разнообразную морфологию поверхности – нановискеры, поры, расположенные на определенном расстоянии друг от друга, нанопирамиды и т. д. Получать такие структуры позволяет метод химического неэлектролитического травления MacEtch (metal-assisted chemical etching) [5–7]. Суть этого метода заключается в том, что кремниевая подложка покрывается прерывистым слоем благородного металла и подвергается травлению в растворе плавиковой кислоты (HF) и окисляющего реагента, в качестве которого чаще всего используют перекись водорода (H₂O₂). При этом кремний, находящийся под слоем металла, травится намного бы-

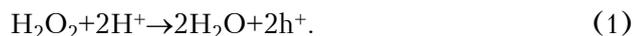
стрее, чем чистая Si-поверхность, поскольку частицы металла проникают в кремний, генерируя поры или более сложные структуры (например, квантовые нити). Особенности геометрии полученных структур зависят в основном от начальной морфологии металлического покрытия поверхности и от условия протекания реакций.

Таким образом, методом MacEtch можно получать более широкий спектр наноструктур заданной морфологии. Это, в свою очередь, позволяет повысить селективность пористого материала к определенному виду молекул и биообъектов. Так, если биообъект (вирус, бактерия) имеет размеры порядка 10 мкм, то для его эффективного обнаружения необходимы структуры (например, поры) с такими же размерами. Кроме того, в качестве материала для детекторов ДНК и газовых молекул сейчас активно используют нановискеры, которые не удается получать электрохимическим методом. Сформированный методом MacEtch наноструктурированный кремний может быть использован в качестве эффективного материала для датчиков газов и биообъектов. Однако в известных автору литературных источниках нет упоминаний об исследованиях, направленных на поиск параметров управления процессом получения такого кремния. Поэтому в продолжение [8] в настоящей работе изучены характеристики структур пористого кремния, полученного методом MacEtch при разных условиях, а также проанализирована возможность их использования в качестве сенсоров газов и биологических объектов.

Получение образцов для исследований

Возможные реакции, протекающие при реализации процесса MacEtch аналогичны реакциям при электрохимическом травлении в HF [9–12]. Известно, что H₂O₂ распадается на по-

верхности металла по следующей реакции (катодная реакция):

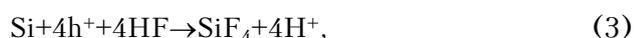


Существует предположение, что снижение количества протонов в водороде вызвано действием другой катодной реакции, в дополнение к реакции (1):

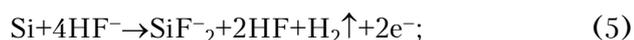


Кремниевая подложка, представляющая собой анод, окисляется и растворяется. Для описания этого процесса предлагается множество моделей растворения кремния, которые условно можно разделить на три группы [12]:

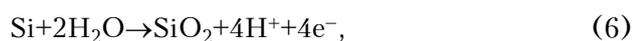
1) прямое растворение Si в четырехвалентном состоянии



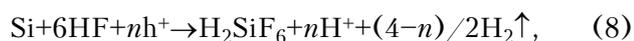
2) прямое растворение Si в двухвалентном состоянии



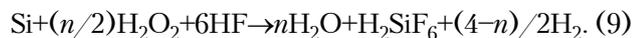
3) окисление Si с последующим растворением оксида



Модель 2 справедлива, поскольку водород выделяется и при обычном травлении. Однако реализуется и модель 3, по которой оксид образуется на поверхности кремниевой подложки до растворения Si и выделение водорода происходит одновременно с растворением Si. В [12] предполагается, что при неэлектролитическом травлении происходит смешанная реакция, включающая в себя двух- и четырехвалентное растворение кремния:



и общая реакция имеет вид



Исходя из анализа скорости травления параметр n принимают равным 3.

Для окисления и анодного растворения кремния необходим перенос заряда, который осуществляют дырки, генерируемые в процессе химического травления. В качестве катода, на котором происходит окисление по реакции (1), выступают микроскопические частицы благородного металла.

Многие явления при травлении методом MacEtch можно качественно объяснить инжекцией дырок, образовавшихся в металле, в кремниевую подложку и диффузией дырок в кремний [10]. Соответственно, атомы кремния под металлическим слоем окисляются за счет ин-

жекции дырок и растворяются под действием HF — происходит анодная реакция (3).

В наших экспериментах для получения образцов были использованы пластины кремния p -типа ориентации (100) с различной концентрацией легирующей примеси. После проведения стандартной RCA-очистки на пластины осаждали частицы серебра, погружая их на короткое время (t_{oc}) в раствор $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$. В экспериментах были использованы растворы с двумя значениями молярной концентрации серебра $C_{mAg} = 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л.

Далее пластины с осажденными частицами серебра помещали в раствор $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ с различным содержанием окислителя H_2O_2 для травления на время $t_{тр}$, равное 5–15 мин.

Исследование морфологии полученных образцов

В ходе эксперимента были получены образцы кремния с различной морфологией поверхности. На рис. 1 представлены АСМ-изображения

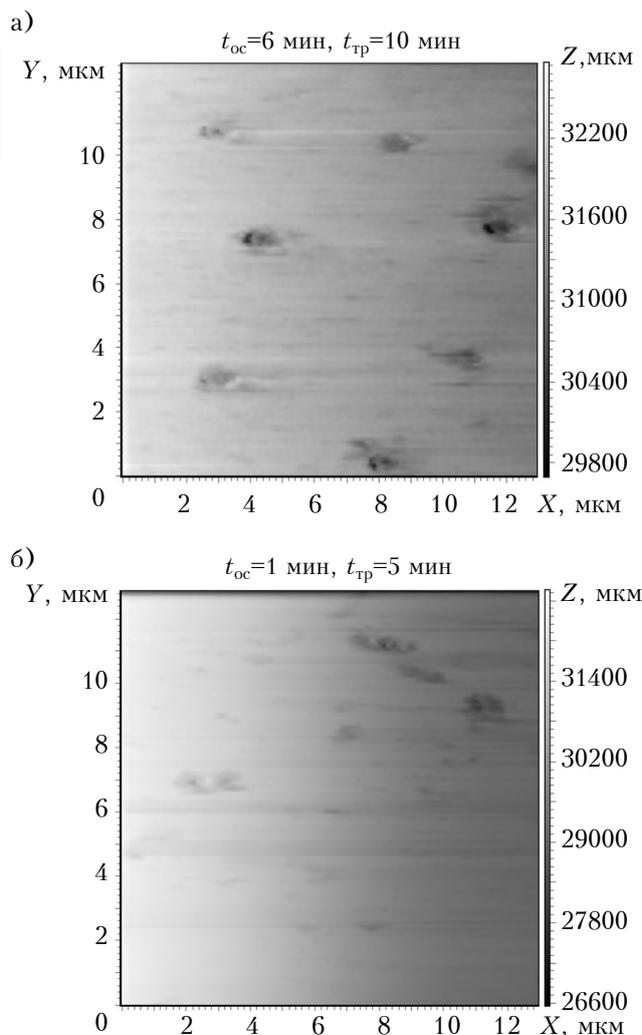


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образцов, полученных при разном времени осаждения и травления ($C_{mAg}=10^{-3}$ моль/л; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=10:80:40$)

поверхности образцов, полученных при разной длительности процессов осаждения и травления. Осаждение серебра проводилось из раствора $\text{AgNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ с молярной концентрацией $C_{\text{mAg}}=10^{-3}$ моль/л, травление — в растворе окислителя $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=10:80:40$. Как видно из рис. 1, а, при большем времени осаждения ($t_{\text{oc}}=6$ мин) на поверхности образца после травления возникают равномерно распределенные поры в виде кратеров приблизительно одинаковых размеров (1,4–1,6 мкм в диаметре). При малом времени осаждения ($t_{\text{oc}}=1$ мин) частицы серебра осаждаются на поверхность кремния неравномерно, и из рис. 1, б можно увидеть, что образующиеся после травления поры имеют большой разброс по размерам и по форме, а их распределение по поверхности не носит упорядоченный характер.

Увеличение концентрации H_2O_2 приводит к увеличению концентрации инжектируемых в подложку дырок (реакция (1)) и, как следствие, к растравливанию поверхности в окрестности точки нахождения частицы серебра, т. е. к более интенсивному процессу травления. Исследования показали, что увеличение концентрации окислителя ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=15:80:40$) приводит к изменению морфологии поверхности кремния — от отдельных пор в виде кратеров до развитой пористой структуры (рис. 2) с размерами элементов (пор, островков) порядка 50–200 нм в зависимости от времени осаждения серебра. То есть, изменяя концентрацию окислителя, можно получать различную структуру поверхности кремния.

Для выявления зависимости морфологии полученных структур от концентрации серебра в растворе для осаждения был использован раствор AgNO_3 , молярная концентрация которого была увеличена на порядок и составила 10^{-2} моль/л. В результате более интенсивного процесса осаж-

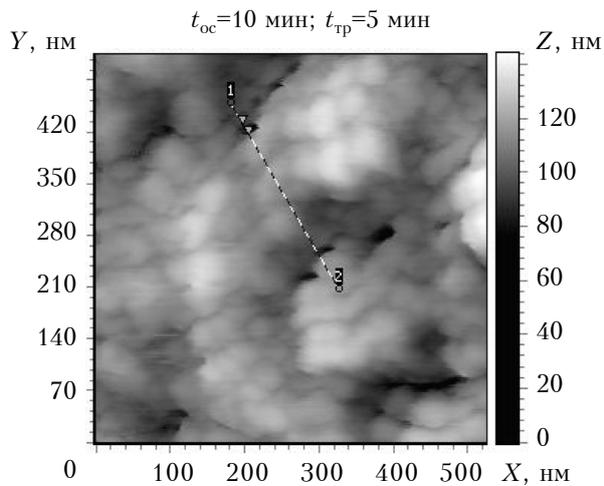


Рис. 2. АСМ-изображение развитой пористой поверхности образца, полученного при увеличении концентрации окислителя в растворе для травления ($C_{\text{mAg}}=10^{-3}$ моль/л; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=15:80:40$)

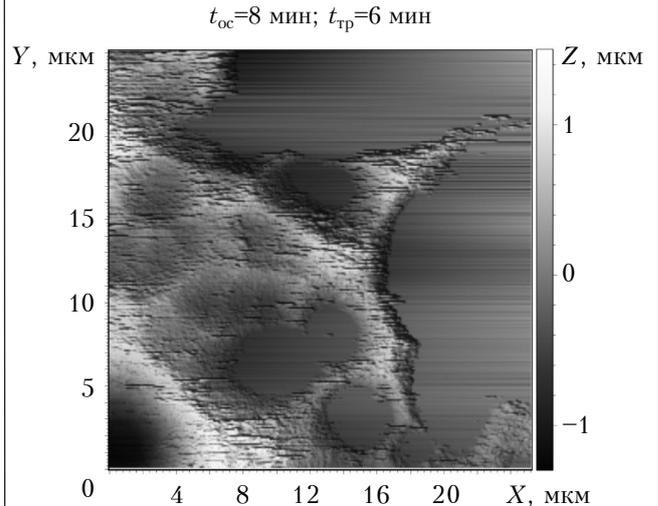


Рис. 3. АСМ-изображение макропористой поверхности образца, полученного при увеличении концентрации серебра в растворе для осаждения ($C_{\text{mAg}}=10^{-2}$ моль/л; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=10:80:40$)

дения и конденсации частиц серебра больших размеров образовалась макропористая поверхность (рис. 3). Средний размер пор составлял 10–25 мкм. Следует отметить, что методом электрохимического травления подобные структуры не могут быть получены ни при каких условиях, однако именно кремний с макропористой поверхностью может использоваться в качестве материала для производства эффективных оптических датчиков газов [13].

Заключение

Исследования показали, что в зависимости от параметров процессов осаждения частиц серебра и травления кремниевых пластин морфология полученной поверхности может быть различной. Это могут быть и отдельные поры в виде кратеров, и развитая пористая или же макропористая поверхность. Полученные результаты указывают на то, что метод травления MacEtch является перспективным для получения микро- и наноструктур пористого кремния, пригодного для эффективного использования в качестве сенсоров газов и биологических объектов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surf. Sci. Rep. — 2000. — N 38. — P. 1–126.
2. Pavesi L., Turan R. Silicon nanocrystals. Fundamentals, synthesis and applications. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010.
3. Kilian K. A., Bocking T., Lai Zeo M. H. et al. Organic modification of mesoporous silicon rugate filters: the influence of nanoarchitecture on optical behavior // Int. J. Nanotechnol. — 2008. — Vol. 5, N 2/3. — P. 170–178.
4. Iatsunskyi I., Smyntyna V., Pavlenko N., Sviridova O. Peculiarities of photoluminescence in porous silicon prepared by metal-assisted chemical etching // ISRN Optics. — 2012. — Article ID 958412.

5. Ben-Chorin M., Kux A. Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – N 64. – P. 481–483.

6. Galeazzo E., Peres H. E. M., Santos G. Gas sensitive porous silicon devices: responses to organic vapors // *Sens. Actuat. B.* – 2003. – N 93. – P. 384–390.

7. Barillaro G., Diligenti A., Nannini A., Strambini L. Low-concentration NO₂ detection with an adsorption porous silicon FET // *IEEE Sensors. J.* – 2006. – N 6. – P. 19–23.

8. Павленко Н. Н., Яцунский И. Р., Смынтына В. А., Мындрул В. Б. Использование пористого кремния, полученного методом неэлектролитического травления, в сенсорике и микроэлектронике // Тр. 14-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2013», Т. 2. – Украина, г. Одесса. – 2013. – С. 214–216.

9. Smyntyna V. A., Iatsunskiy I., Sviridova O., Pavlenko N. Photoluminescence properties of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching // *Frontiers in Optics Conference.* – 2012. – OSA Technical Digest (online), paper FTu1A.6.

10. Balasundaram K., Sadhu J. S., Shin J. C. Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23, N 30. – P. 305304–305311.

11. Harada Y., Li X., Bohn P. W., Nuzzo R. G. Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays // *Journal of the American Chemical Society.* – 2001. – Vol. 123, N 36. – P. 8709–8717.

12. Huang Z., Geyer N., Werner P. et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review // *Mendeley.* – 2011. – N 23. – P. 285–308.

13. Iatsunskiy I. R., Smyntyna V. A., Pavlenko N. N. Ammonia detection using optical reflectance from porous silicon formed by metal-assisted chemical etching // *Proceedings of SPIE “Defense + Security”.* Vol. 8901A. – Germany, Dresden. – 2013. – Paper 8901–20.

Дата поступления рукописи
в редакцию 08.07 2013 г.

I. P. ЯЦУНСЬКИЙ

Україна, Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова
E-mail: yatsunskiy@gmail.com

ОТРИМАННЯ ПРИДАТНОГО ДЛЯ СЕНСОРИКИ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ МЕТОДОМ НЕЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ТРАВЛЕННЯ MacEtch

Для отримання мікро- та наноструктур пористого кремнію пропонується використовувати метод неелектролітичного травлення MacEtch (metal assisted chemical etching). Надано результати дослідження морфології структур, отриманих при різних параметрах процесів осадження і травлення, та показана можливість їх використання як сенсорів газів і біологічних об'єктів.

Ключові слова: пористий кремній, неелектролітичне (хімічне) травлення.

I. R. IATSUNSKYI

Ukraine, I. I. Mechnikov Odessa National University
E-mail: yatsunskiy@gmail.com

OBTAINING POROUS SILICON SUITABLE FOR SENSOR TECHNOLOGY USING MacEtch NONELECTROLYTIC ETCHING

The author suggests to use the etching method MacEtch (metal-assisted chemical etching) for production of micro- and nanostructures of porous silicon. The paper presents research results on the morphology structures obtained at different parameters of deposition and etching processes. The research has shown that, depending on the parameters of deposition of silver particles and silicon wafers etching, the obtained surface morphology may be different. There may be both individual crater-like pores and developed porous or macroporous surface. These results indicate that the MacEtch etching is a promising method for obtaining micro-porous silicon nanostructures suitable for effective use in gas sensors and biological object sensors.

Keywords: porous silicon, nonelectrolytic etching.

REFERENCES

1. Bisi O., Ossicini S., Pavese L. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 2000, no 38, pp. 1-126.

2. Pavese L., Turan R. Silicon nanocrystals. *Fundamentals, synthesis and applications*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2010. DOI: 10.1002/9783527629954.ch1.

3. Kilian K.A., Bocking T., Lai. Organic modification of mesoporous silicon rugate filters: The influence of nanoarchitecture on optical behavior, *Int. J. Nanotechnol.*, 2008, no 5, pp. 170-178. DOI: 10.1504/IJNT.2008.016914.

4. Iatsunskiy I., Smyntyna V., Pavlenko N., Sviridova O. Peculiarities of photoluminescence in porous silicon prepared by metal-assisted chemical etching, *ISRN Optics*, 2012, article ID 958412. DOI: 10.5402/2012/958412

5. Ben-Chorin M., Kux A. Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, no 64, pp. 481-483. DOI: 10.1063/1.111136

6. Galeazzo E., Peres H.E.M., Santos G. Gas sensitive porous silicon devices: Responses to organic vapors, *Sens. Actuat. B.*, 2003, no 93, pp. 384–390. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00200-4

7. Barillaro G., Diligenti A., Nannini A., Strambini L. Low-concentration NO₂ detection with an adsorption porous silicon FET, *IEEE Sensors. J.*, 2006, no 6, pp. 19-23. DOI: 10.1109/JSEN.2005.859360

8. Pavlenko N. N., Yatsunskyi I. R., Smyntyna V. A., Myndrul V. B., Kanevskaya O. S. [Applying of porous silicon obtained by metal-assisted chemical etching in sensors and microelectronics] *Proc. of the 14th International scientific-practical conference "Modern information and electronic technologies"*, 2013, pp. 214-216. (in Russian)

9. Smyntyna V., Iatsunskyi I., Sviridova O., Pavlenko N. Photoluminescence properties of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching, *Frontiers in*

Optics Conference, 2012, OSA Technical Digest (online), paper FTu1A.6.

10. Balasundaram K., Sadhu J.S., Shin J.C. Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no 30, pp. 305304-305311. DOI: 10.1088/0957-4484/23/30/305304

11. Harada Y., Li X., Bohn P.W., Nuzzo R.G. Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123, no 36, pp. 8709-8717.

12. Huang Z., Geyer N., Werner P. et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review, *Mendeley*, 2011, no 23, pp. 285-308.

13. Iatsunskyi I.R., Smyntyna V.A., Pavlenko N.N. Ammonia detection using optical reflectance from porous silicon formed by metal-assisted chemical etching, *Proceedings of SPIE "Defense + Security"*, vol. 8901A, Germany, Dresden, 2013, paper 8901-20. DOI: 10.1117/12.2028497

РЕЦЕНЗЕНТЫ НОМЕРА

Белявский Евгений Данилович, докт. физ.-мат. наук, профессор, НТУУ «Киевский политехнический институт»

Болтовец Николай Силович, канд. физ.-мат. наук, начальник отдела, НИИ «Орион», г. Киев

Дружинин Анатолий Александрович, докт. техн. наук, профессор, Национальный университет «Львовская политехника»

Костылёв Виталий Петрович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАНУ, г. Киев

Кудрик Ярослав Ярославович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАНУ, г. Киев

Пелещак Роман Михайлович, докт. физ.-мат. наук, заведующий кафедрой, Дрогобычский государственный педагогический университет им. И.Франко

Петлицкий Александр Николаевич, канд. физ.-мат. наук, начальник лаборатории, Филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ», г. Минск

Пилипенко Владимир Александрович, докт. техн. наук, заместитель директора, Филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ», г. Минск

Цона Александр Иванович, докт. техн. наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный университет радиоэлектроники

Шинкаренко Владимир Викторович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАНУ, г. Киев

Dzvonkovskaya A., Dr. Sc., research scientist, Hamburg University of Technology

Kabakchiev H., Dr. Habil, professor, Sofia University «St. Kliment Ohridski»

Misiurewicz J., Dr. Sc., Warsaw University of Technology

Pasternak M., professor, Military University of Technology, Warsaw

Pietrasinski J., Ph. D., Head of Remote Sensing Division, Military University of Technology, Warsaw