

Морфология, структурные и оптические свойства наноструктур кремния, полученные в растворе, содержащем гексафторосиликат водорода $H_2(SiF_6)$

© Ш.А. Жуматова, С.М. Манаков, Е. Сагидолда, М.Б. Дарменкулова, Р.М. Азамат, Б.Е. Алпысбаева, К.К. Диханбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040 Алматы, Казахстан
e-mail: shyryn.zhumatova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2020 г.

В окончательной редакции 02.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Исследован пористый кремний с наблюдаемой фотолюминесценцией с кристаллографической ориентацией (100), легированный бором, который был изготовлен на основе кремниевой подложки *p*-типа проводимости с использованием метода электрохимического травления в растворе, содержащем кремнефтористоводородную кислоту и этиловый спирт. Выполнен сравнительный анализ морфологии, структурных и оптических свойств кремниевых наноструктур, полученных в растворе, содержащем $H_2(SiF_6)$ и этанол, и образцов, полученных в растворе, содержащем HF и этанол. Морфология, структурные и оптические свойства были изучены с использованием методов сканирующей зондовой микроскопии и спектрофотометрии. Показано, что образцы пористого кремния, полученные в растворе, содержащем $H_2(SiF_6)$ и этанол, характеризуются улучшенными оптическими свойствами, в частности, обладают более интенсивной фотолюминесценцией по сравнению с образцами, полученными в растворах с HF и этиловый спирт.

Ключевые слова: пористый кремний, оптические свойства, электрохимическое травление, фотолюминесценция, коэффициент отражения.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49879.147-20

Введение

Пористый кремний (ПК) и наноструктурированный кремний, особенно, являются привлекательными материалами для многих прикладных применений, таких как изготовление электронных сенсоров газов [1–4], энергонакопителей [5,6], фотоэлектрических преобразователей [7,8]. Возможность получения ПК и наноструктурированного кремния с использованием простых и экономичных технологий с хорошим контролем процесса и гибкостью получаемых свойств является ключевым аспектом для его широкого практического применения. Электрохимическое травление кремния успешно используется для получения нанонитей [9,10], нанопористых материалов [11,12]. Хорошая масштабируемость для больших площадей делает этот метод весьма привлекательным для промышленного использования. Существуют два основных метода электрохимического травления, оба основаны на использовании растворов фтористоводородной кислоты для структурирования кремния: химическое травление с использованием металлического катализатора и анодное травление в электрохимической ячейке [13].

В первом методе используются металлические катализаторы Au, Ag, Pt для локализации травления кремния. Эта локализация происходит за счет восстановления окислителя (обычно это перекись водорода)

путем каталитической реакции и миграции полученных дырок в кремний, что приводит к окислению и травлению кремния [14]. Недостатком этого метода является необходимость использования дорогих катализаторов из благородных металлов и возможность их встраивания в слой при травлении. Включенные в слой металлические частицы являются центрами рекомбинации и могут значительно ухудшить характеристики фотопреобразователей, в которых в качестве антиотражающего слоя используется наноструктурированный кремний, полученный методом металл-стимулированного травления. В методе анодного травления процесс травления поддерживается только внешним смещением. Из-за этого анодное травление очень привлекательно для получения дешевой пористой поверхности кремния.

Структура пористого кремния, его свойства, морфология поверхности и пор зависят от множества факторов. К ним можно отнести тип проводимости монокристаллического кремния, его кристаллографическую ориентацию, удельное сопротивление, тип легирующей примеси, световой режим во время изготовления, плотность анодирующего тока, длительность процесса анодирования, состав электролита и другое. Для установления корреляции между технологическими условиями создания пористого кремния и свойствами получаемого материала необходимо выделить основные факторы, влияющие на его структуру и свойства.

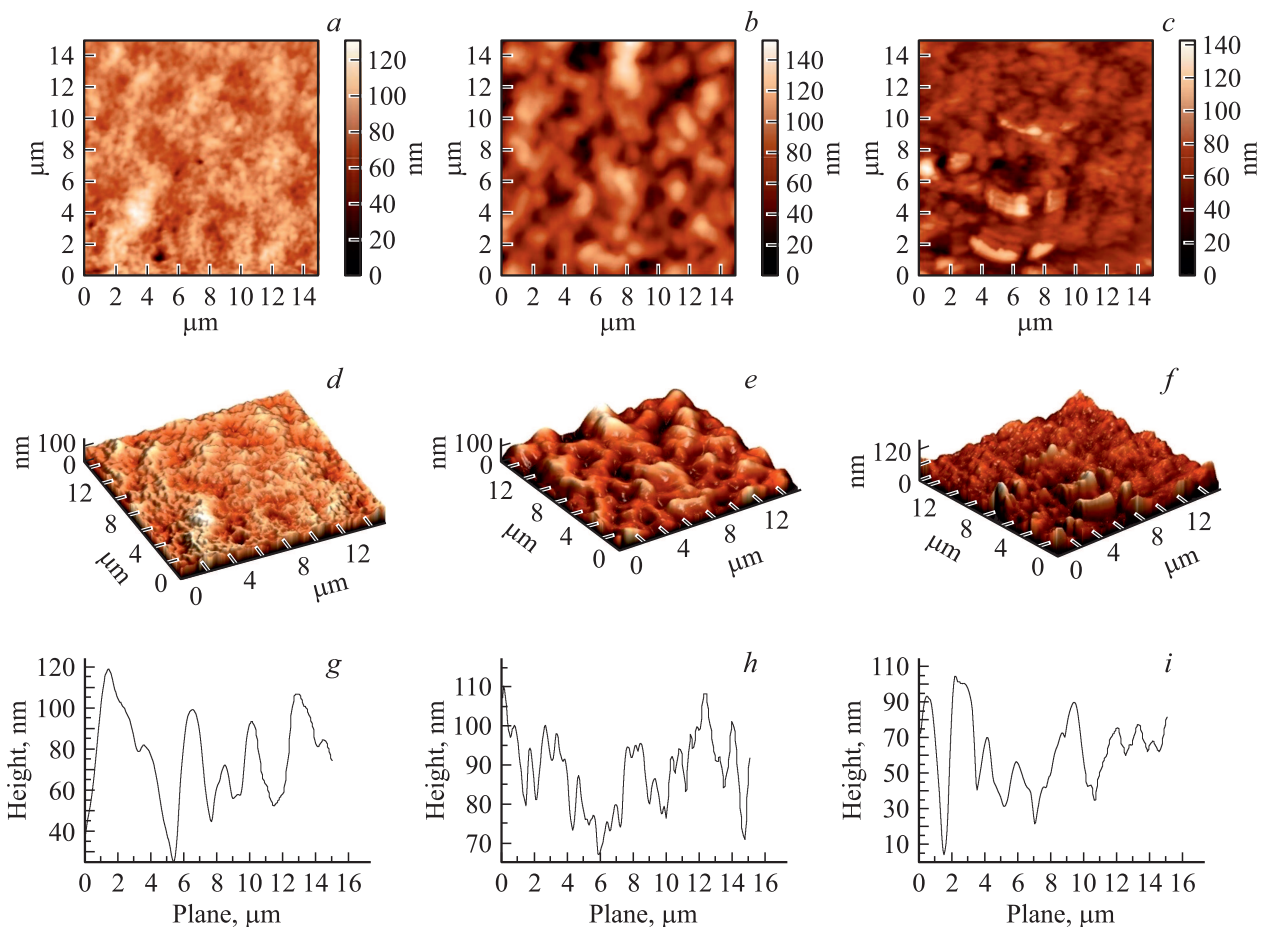


Рис. 1. СЗМ-изображения образцов пористого кремния, полученных в растворе, содержащем $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этиловый спирт в соотношениях 3:1 (*a, d, g*), 5:1 (*b, e, h*), 6:1 (*c, f, i*): *a–c* — двухмерное изображение, *d–f* — трехмерное изображение, *g–i* — профиль сечения вдоль центральных линий.

Известно, что различные методы травления и условия получения ПК влияют на морфологию поверхности и фотолуминесценцию [15,16]. В настоящей работе впервые были изготовлены и исследованы образцы ПК на пластине кремния *p*-типа (100) методом химического травления в растворе $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этилового спирта при различных концентрациях компонент.

Экспериментальная часть

Для изготовления ПК использовались подложки монокристаллического кремния *p*-типа, легированного бором с концентрацией носителей зарядов 10^{15} cm^{-3} и кристаллографической ориентацией (100). Пластины кремния перед получением ПК обезжиривались в плавиковой кислоте, промывались в деионизированной воде, затем травились 10 min в смеси $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этилового спирта, затем тщательно промывались в деионизированной воде.

Три группы образцов ПК были получены при одинаковых плотностях анодирующего тока $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ и длительности травления $t = 10 \text{ min}$. Напряжение источника питания для всех групп образцов не изменялось

и составляло 10 V. Процесс травления осуществлялся в электролите, содержащем кремнефтористоводородную кислоту ($\text{H}_2(\text{SiF}_6)$) и этиловый спирт в соотношениях 3:1, 5:1, 6:1. Измерение структуры и свойств образцов ПК осуществлялось после 10 дней их хранения на воздухе. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре.

Физические свойства образцов ПК, полученных в новом растворе, сравнивались со свойствами контрольных образцов, полученных с использованием растворов, содержащих HF и этиловый спирт в таких же соотношениях 3:1, 5:1, 6:1 и при таких же режимах травления.

Результаты и обсуждения

Морфология поверхности пленок образцов ПК была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NT-MDT NtegraTherma. СЗМ-изображения, представленные на рис. 1, *a–f*, рис. 2, *a–f*, получены на трех образцах, выращенных при 20 mA/cm^2 в течение 10 min. Профиль сечения вдоль центральной линии показан на рис. 1, *g–i*, рис. 2, *g–i*. Размер кристаллитов

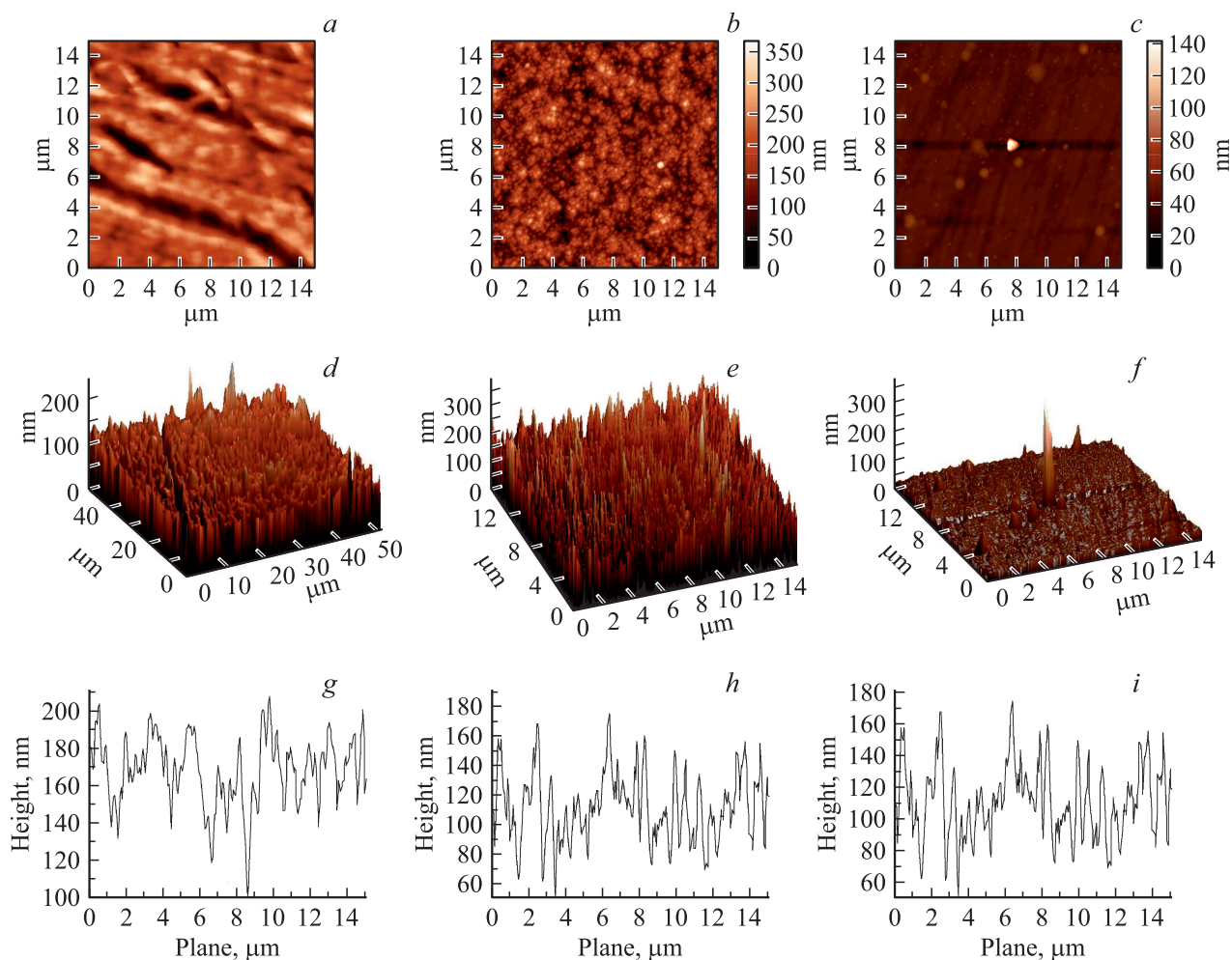


Рис. 2. СЗМ-изображения образцов пористого кремния, полученных в растворе, содержащем HF и этиловый спирт в соотношениях 3:1 (*a, d, g*), 5:1 (*b, e, h*), 6:1 (*c, f, i*): *a–c* — двухмерное изображение, *d–f* — трехмерное изображение, *g–i* — профиль сечения вдоль центральных линий.

и распределение пор на слое ПК зависит от типа подложки, уровня легирования, концентрации кислоты и времени травления [17]. 2D-изображения демонстрируют присутствие наноструктур, окруженных порами неправильной формы, случайно распределенными по всей анализируемой поверхности. 3D-изображения показывают эволюцию шероховатости тех же поверхностей. В обоих случаях мы наблюдаем наличие столбчатых наноструктур, число и характерные размеры которых зависят от условий анодирования.

Спектры отражения для всех групп образцов снимались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне от 240 до 800 nm и представлены на рис. 3. Характер зависимости коэффициента отражения от концентрации активного вещества в двух типах электролитов ($H_2(SiF_6)$ и HF) существенно различен. Коэффициент отражения для первого типа образцов на 1–2% меньше, чем для образцов, приготовленных с использованием HF. По-видимому, это связано с большей шероховатостью образцов, полученных в электролите, содержащем пла-

виковую кислоту и этиловый спирт (рис. 2). Как видно на рис. 3, *a*, коэффициент отражения для образцов ПК, полученных в растворе, содержащем $H_2(SiF_6)$ и этиловый спирт, уменьшается с увеличением концентрации $H_2(SiF_6)$. В то же время, как видно на рис. 3, *b*, в растворе, содержащем HF и этиловый спирт, наблюдается обратная зависимость — с увеличением концентрации HF коэффициент отражения увеличивается. Такое изменение коэффициента отражения хорошо коррелирует с морфологией поверхности. Таким образом, согласно рис. 1, 2, *g–i*, средняя шероховатость для образцов, рассчитанная по профилю сечения, составляет 9, 12 и 18 nm соответственно.

Ширина запрещенной зоны ПК увеличивается из-за наличия наноразмерных кремниевых кластеров, которые образуются вблизи стенок пор. Это явное доказательство фотолюминесценции (ФЛ) в ПК. Спектры ФЛ измерялись при комнатной температуре с использованием спектрометра NT-MDT NtegraSpectra при возбуждении лазером мощностью 20 mW на длине волны 477 nm.

Диаметр лазерного пятна на образце составлял около 2 мм. На рис. 4 показаны спектры ФЛ для двух типов образцов ПК. Как видно из рисунка, для образца, полученного в растворе, содержащем $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этиловый спирт в соотношении 6:1 (кривая 3), интенсивность ФЛ максимальна. Для образцов, полученных при соотношениях 5:1 (кривая 2) и особенно при соотношении 3:1 (кривая 1), интенсивность ФЛ ниже. Интенсивность ФЛ образца, спектр которого изображен кривой 4, примерно в 100 раз меньше, чем для образца со спектром 3. В образцах, спектры которых изображены кривыми 5 и 6, ФЛ находится на уровне шумов. Максимумы излучения на кривой 4 лежат в диапазоне 580–620 нм, что соответствует энергии фотонов ~ 2 эВ (красная область спектра) и объясняется на основе модели квантового ограничения [9].

Спектр ФЛ образцов пористого кремния *p*-типа имеет сложную форму. В ней выделяется ряд особенностей, которые могут соответствовать как люминесценции нанокристаллов различного размера в пори-

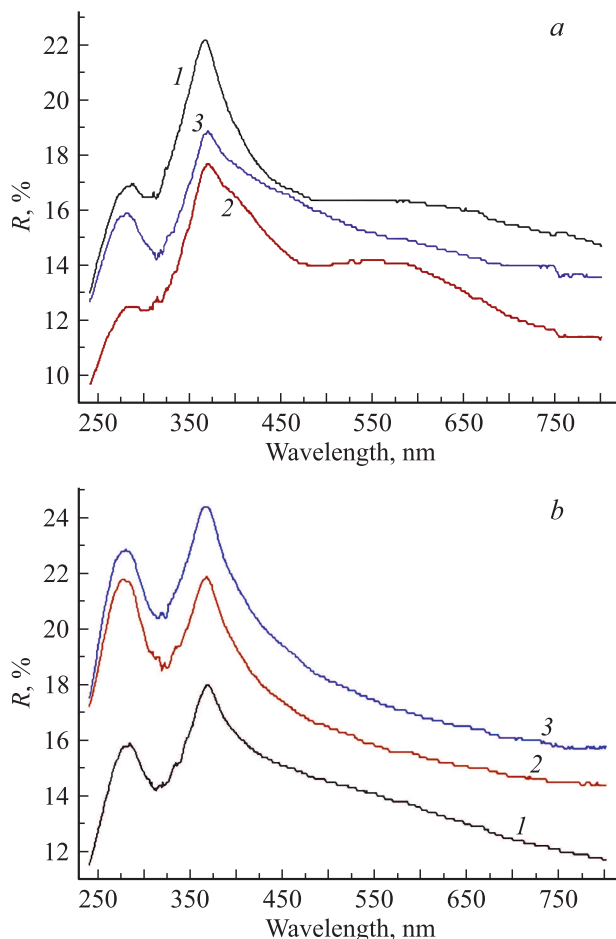


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента отражения образцов ПК, полученных при $J = 20 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$: *a* — спектры образцов, полученных в растворе, содержащем $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этиловый спирт в соотношениях 3:1 (1), 5:1 (2), 6:1 (3); *b* — спектры образцов, полученных в растворе, содержащем HF и этиловый спирт в тех же соотношениях.

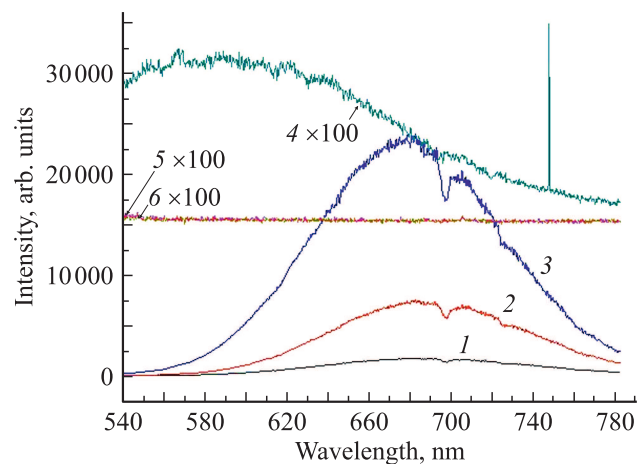


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов ПК, полученных при $J = 20 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$: 1–3 — спектры образцов, полученных в растворах, содержащих $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и этиловый спирт в соотношениях 3:1, 5:1, 6:1 соответственно; 4–6 — спектры образцов, полученных в растворах, содержащих HF и этиловый спирт в соотношениях 3:1, 5:1, 6:1 соответственно.

стом слое, так и более сложным процессам излучательной/безызлучательной рекомбинации на поверхности [18]. Интенсивность пиков ФЛ зависит от концентрации $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ в электролите. Максимальная интенсивность наблюдалась в образце, полученном при соотношении 6:1 (рис. 4, кривая 3), что может быть объяснено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации, обусловленной большей пористостью, более развитой морфологией поверхности и увеличением концентрации изолированных нанокристаллитов в кремниевой матрице. Примечательно, что для групп образцов, которые были получены в растворе, содержащем HF и этиловый спирт, при таких же условиях анодирования ФЛ практически не наблюдается (рис. 4, кривые 4–6).

Заключение

Методом электрохимического травления монокристаллического кремния *p*-типа в электролите, содержащем кремнефтористоводородную кислоту и этиловый спирт, впервые были получены пленки пористого кремния. Соотношение $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в электролите для трех групп образцов составляло 3:1, 5:1, 6:1. Все образцы были получены при одинаковых плотностях анодирующего тока $J = 20 \text{ mA/cm}^2$, неизменном напряжении источника $U = 10 \text{ V}$ и одинаковой длительности травления $t = 10 \text{ min}$. Результаты эксперимента выявили наличие наноструктур и пор, случайно распределенных по поверхности. Установлено, что характерные размеры наноструктур, окруженных нанопорами, зависят от условий анодирования, что позволяет моделировать отражательную способность слоев ПК. Увеличение средней

шероховатости поверхности ПК, полученного в смеси $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, от 9 до 18 nm приводит к уменьшению коэффициента отражения от 16 до 14% для длины волны 550 nm. Максимальная интенсивность ФЛ достигается при соотношении $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 6:1, что на 2 порядка превышает максимальную интенсивность ФЛ в контрольных образцах, изготовленных в электролите HF-этиловый спирт.

Список литературы

- [1] *Mirzaei A., Sung Yong Kang, Sun-Woo Choi, Yong Jung Kwon, Myung Sik Choi, Jae Hoon Bang, Sang Sub Kim, Hyoun Woo Kim.* // Appl. Surf. Sci. B. 2018. V. 427. P. 215–226.
- [2] *In H.J., Field C.R., Pehrsson P.E.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. N 35. P. 355501. doi 10.1088/0957-4484/22/35/355501
- [3] *Ibraimov M.K., Sagidolda Y., Rummyantsev S.L., Zhana-baev Z.Zh., Shur M.S.* // Sensor Lett. 2016. V. 14. N 6. P. 588–591.
- [4] *Manakov S.M., Ibraimov M.K., Sagidolda Y., Zhumatova S.A., Darmenkulova M.B.* // Eurasian Chemico-Technol. J. 2019. V. 21. N 1. P. 89–93.
- [5] *Peng K., Jie J., Zhang W., Lee S.T.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 033105. doi 10.1063/1.2929373
- [6] *Bang B.M., Kim H., Song H.K., Cho J., Park S.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 5013–5019.
- [7] *Kentaro Imamura, Takaaki Nonaka, Yuya Onitsuka, Daichi Irishika, Hikaru Kobayashi.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 395. P. 50–55.
- [8] *Abdul-Hameed A.A., Mahdi M.A., Basil Ali, Selman A.M., Al-Taay H.F., Jennings P., Wen-Jen Lee.* // Superlattices and Microstruct. 2018. V. 116. P. 27–35.
- [9] *Chang S.-W., Chuang V.P., Boles S.T., Ross C.A., Thompson C.V.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 2495–2500. doi 10.1002/adfm.200900181
- [10] *Zhang M.L., Peng K.Q., Fan X., Jie J.S., Zhang R.Q., Lee S.T., Wong N.B.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 4444–4450. doi 10.1021/jp077053o
- [11] *Li X., Xiao Y., Yan C., Zhou K., Schweizer S.L., Sprafke A., Lee J.H., Wehrspohn R.B.* // ECS Solid State Lett. 2013. V. 2. N 2. P. 22–24.
- [12] *Rajkumar K., Pandian R., Sankarakumar A., Thangavelu R., Kumar R.* // ACS Omega. 2017. V. 2. P. 4540–4547. doi 10.1021/acsomega.7b00584
- [13] *Kadlecikova M., Breza J., Vanco L., Mikolasek M., Hubenak M., Racko J., Gregus J.* // Optik. 2018. V. 174. P. 347–353.
- [14] *Chang Quan Lai, Wen Zheng, Choi W.K., Thompson C.V.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 11123–11134. doi 10.1039/C5NR01916H
- [15] *Hu W.B., Zhao W., Fan J.L., Wu S.L., Zhang J.T.* // J. Electron. Mater. 2016. V. 46. P. 895–902.
- [16] *Mortezaali A., Ramezani Sani S., Javani Jooni F.* // J. Non-Oxide Glasses. 2009. V. 1. N 2. P. 293–299.
- [17] *Hasan P.M.Z., Sajith V.K., Shahnawaze Ansari M., Iqbal J., Alshahrie A.* // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 249. P. 176–90.
- [18] *Foll H., Christophersen M., Karstensen J., Hasse G.* // Mater. Sci. Engin. Rep. 2002. V. 39. P. 93–141.