

І.Р. Яцунський, В.А. Сминтина, М.М. Павленко,
О.В. Свірідова, О.А. Рімашевський

Морфологічні особливості нанокремнію, отриманого методом хімічного неелектролітичного травлення

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, кафедра експериментальної фізики,
65023, Україна, Одеса, вул. Пастера 42, e-mail: yatsunskiy@gmail.com

У роботі досліджено механізми формування нанокремнію новим методом неелектролітичного травлення поверхні в розчинах $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, при різних концентраціях компонент. Показано залежність властивостей і топології поверхні отриманих наноструктур від кількісного співвідношення травника та окислювача в розчині.

Ключові слова: нанокремній, неелектролітичне травлення.

Стаття постуила до редакції 08.05.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Нанокремній залишається найперспективнішим матеріалом для сучасної напівпровідникової індустрії. Він широко використовується в наноелектроніці та оптоелектроніці, як матеріал хімічних та біологічних сенсорів, в сонячній енергетиці та енергозберігаючих технологіях. Від структурних властивостей нанокремнію залежить як галузь його використання так і вихідні параметри виготовлених приладів. Таким чином, формування наноструктур кремнію з заданою морфологією і властивостями є дуже важливою та актуальною науковою темою.

На сьогоднішній день існує чимало методів для отримання наноструктурованого кремнію – електролітичне травлення, хімічне травлення (так зване *stain etching*) та інші. В останні роки з'явився новий метод формування нанокремнію, що в зарубіжній літературі має назву – *metal-assisted chemical etching*. Суть цього методу полягає в тому, що кремнієва підкладка частково покривається благородним металом і піддається травленню в розчині плавикової кислоти і окислюючого реагенту. Кремній, що знаходиться під шаром благородного металу, травиться набагато швидше, ніж кремній на чистій підкладці. В результаті, частинки благородного металу проникають в кремній, генеруючи пори, або більш складні структури (наприклад, квантові нитки). Особливості геометрії отриманих структур взагалі залежать від початкової морфології металевого покриття поверхні і від умови протікання реакцій [1].

На початку досліджень постало питання з термінологією. Дослівним перекладом «*metal-assisted chemical etching*» є «метал-каталізоване хімічне травлення». Але, на жаль, в жодних вітчизняних чи російськомовних наукових журналах така, або схожа назва нам не зустрілась. Не наважуючись на використання цього терміну, ми вирішили застосувати узагальнюючу термінологію – хімічне неелектролітичне травлення, підкреслюючи, тим самим, що цей метод відрізняється від електролітичного травлення, і відбувається без застосування зовнішньої напруги.

В роботі було досліджено механізми формування нанокремнію новим методом неелектролітичного травлення поверхні в розчинах $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, при різних концентраціях компонент. Показано залежність властивостей і топології поверхні отриманих наноструктур від кількісного співвідношення травника та окислювача в розчині.

I. Методика виготовлення зразків

Для виготовлення зразків використовувалися кремнієві пластини р-типу провідності, вирощені за методом Чохральського, марки КДБ-100 (100). Зразки попередньо очищувалися за допомогою ацетону та ізопропілового спирту. Для отримання гідрофільних поверхонь кремнієвих пластин з метою досягнення максимальної сили зв'язку між атомами кремнію і молекулами розчину при неелектролітичному травленні, застосовувалася процедура хімічної очистки RCA.

Звичайна процедура очищення (RCA)

Таблиця 1

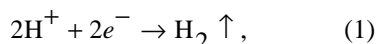
Параметри осадження та травлення

Молярна концентрація AgNO ₃	Час осадження, хв.	Співвідношення компонент розчину травника HF :H ₂ O ₂ : H ₂ O	Час травлення, хв.
M ₁ =5 10 ⁻⁴ моль/л M ₂ =10 ⁻² моль/л	1	40:10:80	0,5
	4	40:15:80	1
	6	40:25:80	2
	10		5
			10
			15
			30

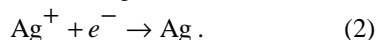
виконувалася в суміші H₂O:H₂O₂ (30 %):NH₄OH (27 %) у співвідношенні 10:1:1. Очищення в розчині відбувалось при температурі близько 75 °С протягом 15-20 хвилин, після чого зразки охолоджувалися до кімнатної температури і промивалися в деіонізованій воді. Після цього зразки занурювалися в розчин плавикової кислоти (5 %) для видалення оксиду кремнію.

В якості частинок благородного металу для осадження на кремній, ми використали срібло (Ag), яке міститься у водному розчині нітрату срібла. Для осадження частинок Ag кремнієва підкладка, після процедури очистки RCA, поміщалася у розчин HF:AgNO₃:H₂O на задані проміжки часу при різній концентрації AgNO₃ (табл. 1). Завдяки наявності кислотного середовища AgNO₃ розпадається на іони Ag⁺ та NO₃⁻. Іони NO₃⁻ залишаються у розчині, а іони Ag⁺ осаджуються на кремнієву пластину [2].

Процес осадження іонів Ag⁺ з розчину на поверхню кремнієвого зразка супроводжується двома процесами: виділення водню на поверхні:



і перехід іонів срібла в нейтральний стан:



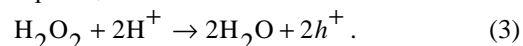
Протікання анодної реакції в розчині HF, де найбільш активними є HF і іони HF²⁻, призводить до окислення кремнію, внаслідок чого звільняється заряд, який переноситься до області осадження частинок срібла. На першому етапі процесу осадження, іони Ag⁺, що знаходяться поблизу поверхні, захоплюють електрони з атомів кремнію і осаджуються у вигляді нанорозмірних частинок. Осаджені частинки Ag на поверхні кремнієвої підкладки мають велику електронегативність, що дозволяє їм захоплювати електрони з атомів кремнію. Також ці частинки мають високу каталітичну активність, що дозволяє здійснюватися катодній реакції (2) на поверхні кремнієвої підкладки. При подальшому протіканні процесу осадження іони Ag⁺, які наближаються до поверхні підкладки, захоплюють електрони від вже осаджених частинок Ag, що викликає утворення нано- чи мікро-розмірних скупчень (кластерів) срібла [3, 4].

Після осадження частинок срібла кремнієві

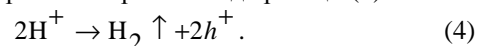
зразки занурюються у травник, що містить плавикову кислоту та окислюючий реагент (HF:H₂O₂:H₂O), з різними співвідношеннями компонентів розчину (табл. 1).

В процесі неелектролітичного травлення всі можливі хімічні реакції протікають переважно поблизу області контакту металу з поверхнею кремнію. Можливі реакції, що протікають при реалізації неелектролітичного травлення, аналогічні реакціям при анодному (електролітичному) травленні кремнію в HF та хімічному травленні кремнію в розчині HF і HNO₃.

Окислювач H₂O₂ розпадається на поверхні металу з утворенням двох молекул води та дірки за наступною реакцією:



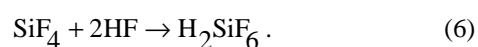
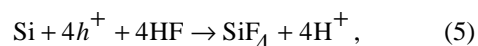
Як показують дослідження, інжекція дірки є суттєво важливим фактором протікання подальших реакцій. Можна припустити, що зниження кількості протонів у водні викликано дією іншої катодної реакції, що протікає паралельно до реакції (3):



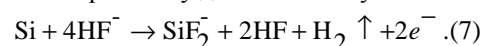
На противагу цьому, виділення водню у вигляді газу під час травлення можна віднести до анодних реакцій. Ймовірність того, що газ виділяється через розпад H₂O₂ виключається, оскільки виділення газу не відбувається на частинках Ag, які проникають у кремнієву підкладку при травленні в розчині з високою концентрацією H₂O₂ у відсутності HF [5].

Анод, що включає в себе кремнієву підкладку, окислюється і розчиняється. Для розгляду цього процесу пропонується безліч моделей, які умовно можна розділити на три групи:

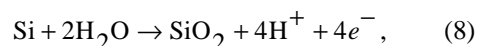
1) розчинення кремнію у чотирьохвалентному стані:

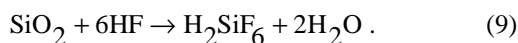


2) розчинення кремнію у двовалентному стані:

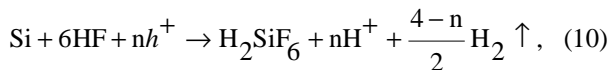


3) окислення кремнію з наступним розчиненням оксиду:

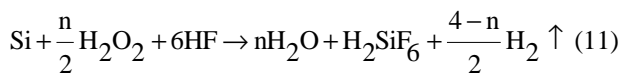




Точне визначення моделі розчинення є досить складною задачею. Але можна ввести змішану реакцію, яка включає в себе двох- і чотирьохвалентне розчинення кремнію при неелектролітичному травленні [3, 6]:



і узагальнена реакція окислення має вигляд:



Виходячи з аналізу швидкості травлення параметр n приймають рівним 3 [1].

II. Морфологічні особливості нанокремнію

Змінюючи умови проведення експерименту, було отримано зразки з різною морфологією поверхні [7]. При малій концентрації окислювача ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF} = 10:80:40$) формувалися пори, рівномірно розподілені по поверхні зразка (рис. 1). Діаметр пор становить 0,6 – 1,2 мкм.

Окислені атоми кремнію розчиняються згідно анодної реакції (10). Як видно з рис. 1, отримані пори мають форму кратерів, а не циліндричну з діаметром, рівним діаметру наночастинки. Така форма пояснюється тим, що при розпаді окислювача, в

області контакту кремнію з частинкою срібла інjektується велика кількість дірок, які дифундують уздовж границі поверхні контакту до стінок пори та на поверхню кремнієвої пластини (рис. 2). Це означає, що процес анодного розчинення відбувається і на стінках пор. Розміри отриманих пор приблизно однакові і становлять приблизно 1.3 мкм. Це дозволяє стверджувати, що частинки, осаджені на поверхню кремнію мали приблизно однакові розміри. Так само з рис. 1 видно, що отримані пори мають різну глибину. Подібний результат може бути пов'язаний з різним часом осадження частинок срібла, оскільки швидкість травлення для одного типу благородного металу однакова.

У випадку малого часу осадження в розчині нітрату срібла, на поверхні кремнію частинки срібла осаджуються нерівномірно і мають великий діапазон за розмірами [8]. Розподіл пор по поверхні і за формою не носять впорядкованого характеру (рис. 3).

Як показали проведені дослідження, збільшення концентрації окислювача ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF} = 25:80:40$) призводить до зміни структури поверхні від пористого кремнію у вигляді кратерів до розвинутої пористої структури з розмірами елементів (пор, острівців) порядку 50 – 200 нм в залежності від часу осадження срібла. Тобто, варіюючи концентрацію окислювача, можна отримувати різну структуру поверхні кремнію. На рис. 4 представлено АСМ зображення структури поверхні кремнію з розвинутою пористою структурою.

При зміні молярної концентрації розчину AgNO_3

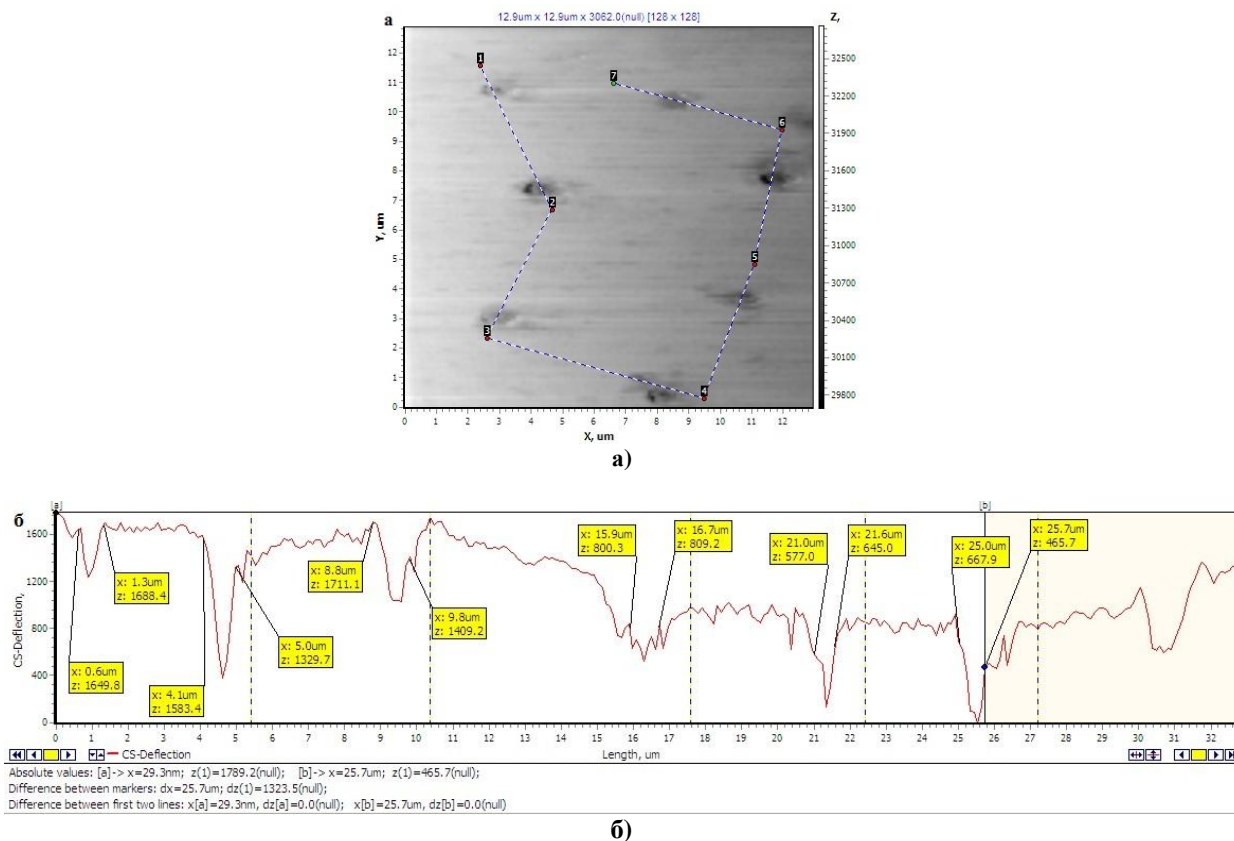


Рис. 1. АСМ зображення пор на поверхні кремнію (а) та профіль пор (б). Час осадження 6 хв., час травлення 5 хв. Параметри сканування: контактна АСМ з використанням зондів MicroMasch CSC38/Al BS.

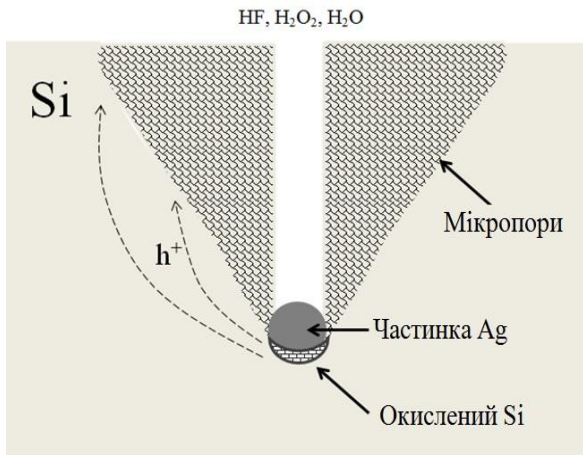


Рис. 2. Модель утворення поруватої структури в кремнії.

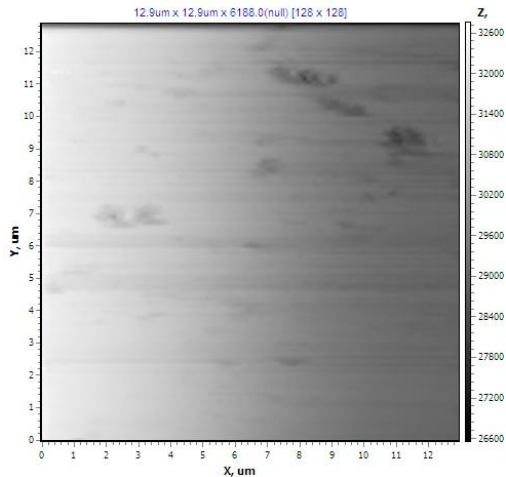


Рис. 3. АСМ зображення поверхні кремнію при співвідношенні компонент розчину HF:H₂O₂:H₂O = 40:10:80. Час осадження 0,5 хвилини, час травлення 5 хвилини. Параметри сканування: контактна АСМ з використанням зондів MicroMasch CSC38/Al BS.

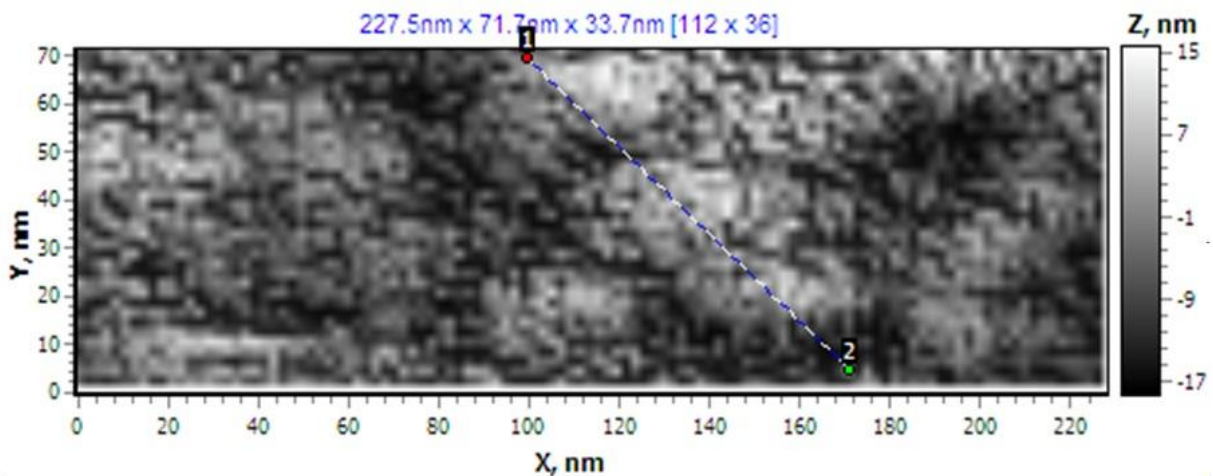


Рис. 4. АСМ зображення поверхні кремнію при співвідношенні компонент розчину H₂O₂:H₂O:HF = 25:80:40. Час осадження 10 хвилини, час травлення 5 хвилини. Параметри сканування: контактна АСМ з використанням зондів MicroMasch CSC38/Al BS.

в порівнянні з першим випадком ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) до 10^{-2} моль/л на зразок осаджується більша кількість частинок срібла [8, 9]. Збільшення концентрації срібла в розчині призводить до утворення макропористої поверхні кремнію, що пов'язано з більш інтенсивним процесом осадження частинок Ag на поверхню Si (рис. 5).

Одиночні частинки, осаджені на кремній, згодом можуть виступати в ролі центрів осадження для частинок, що знаходяться в розчині. Чим більше концентрація, тим більша імовірність захоплення частки таким центром і тим більше площа покриття поверхні сріблом. Збільшення лінійних розмірів пор пов'язано, як із великими розмірами частинок срібла, так і зі збільшенням концентрації інжектованих дірок через збільшення концентрації окислювача. Праворуч на зображенні (рис. 5) спостерігаються макро отвори, які за розмірами набагато перевищують пори, що спостерігаються в центральній частині зображення. Це свідчить про більш активний процес осадження металу на даних ділянках. Також це може бути пов'язано з нерівномірним розподілом частинок срібла в розчині при металізації.

Висновки

Методом хімічного неелектролітичного травлення можна отримувати кремнієві макро, мікро- і нано- структури із заданою морфологією у вигляді кратерів, пор різної форми, що залежать від таких параметрів як концентрація розчинів, час осадження і травлення, температура тощо.

Форма пор у вигляді кратерів пояснюється тим, що при розпаді окислювача на поверхні кремнію в місці контакту з частинкою срібла інжектуються дірки, які дифундують уздовж поверхні контакту до стінок пори та на поверхню кремнієвої пластини, тим самим прискорюючи процес травлення стінок пор. Збільшення розмірів пор пов'язано з тим, що

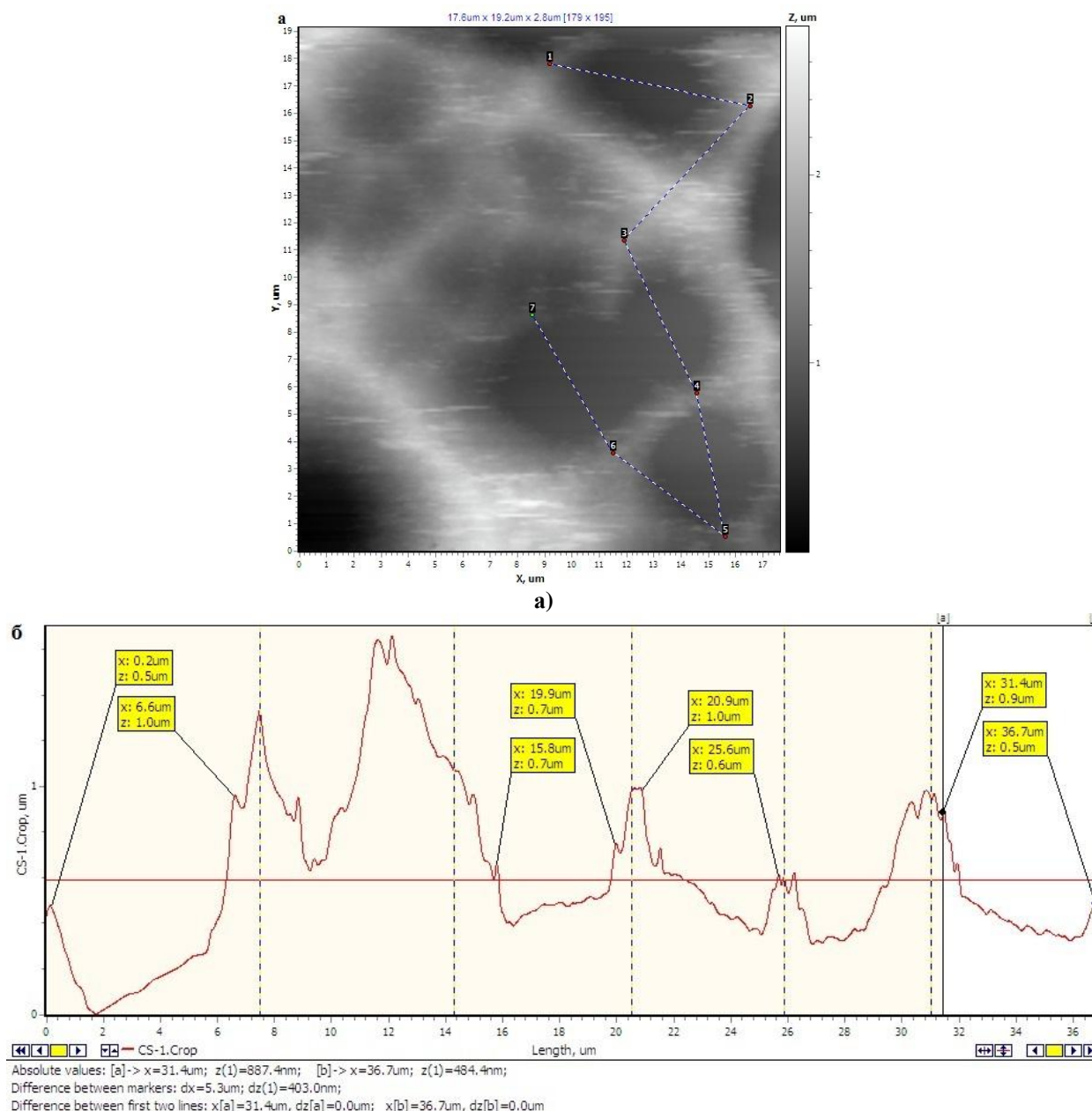


Рис. 5. АСМ зображення поверхні кремнію (а) та профіль пор (б) при співвідношенні компонент розчину $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{HF} = 25:80:40$. Час осадження 3 хвилини, час травлення 5 хвилин. Концентрація AgNO_3 10^{-2} моль/л. Параметри сканування: контактна АСМ з використанням зондів MicroMasch CSC38/Al BS

збільшення концентрації окислювача призводить до збільшення кількості дифундуючих дірок до стінок пор.

Встановлено, що збільшення концентрації іонів срібла в розчині призводить до формування макропористої поверхні кремнію, що пов'язано з більш інтенсивним процесом осадження та конденсації частинок срібла великих розмірів на поверхні пластини.

Яцунський І.Р. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, заступник декана фізичного факультету;
Сминтина В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік, завідувач кафедри експериментальної фізики;
Павленко М.М. – аспірант кафедри експериментальної фізики;
Свірідова О.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри експериментальної фізики;
Рімашевський О.А. – науковий співробітник кафедри експериментальної фізики..

- [1] Zhipeng Huang , Nadine Geyer , Peter Werner , Johannes de Boor , and Ulrich Gösele, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 23, 285 (2011).
- [2] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, *Electrochimica Acta* 53, (2008).
- [3] L. Boarino, M. Destro, S. Borini, N. Pugno, A. Chiodoni, F. Bellotti, and G. Amato, *Phys. Status Solidi* 206(6), 1250 (2009).
- [4] W.Y. Chen, J.T. Huang, Y.C. Cheng, C.C. Chiend, C.W. Tsao, *Analytica Chimica Acta* 687, 97 (2011).
- [5] I.R. Iatsunskyi, V.A. Smyntyna, N.N. Pavlenko, O.V. Sviridova, *ISRN Optics V. 2012*, article ID 958412 (2012).
- [6] Xiuling Li, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2011).
- [7] Pradeep Sharma, Yuh-Lin Wang, *Applied Physics Express* 4, (2011).
- [8] Marnix V. Ten Kortenaar, Jeroen J.M. de Goeij, Zvonimir I. Kolar, Gert Frens, Pieter J. Lusse, Marc R. Zuiddam, *Journal of The Electrochemical Society* 148(1), 28 (2001).
- [9] Ho-Jin Choi, Seongho Baek, Hwan Soo Jang, Seong Been Kim, Byeong-Yun Oh, Jae Hyun Kim, *Current Applied Physics* 11, 25 (2001).

I.R. Iatsunskyi, V.A. Smyntyna, M.M. Pavlenko,
O.V. Sviridova, O.A. Rimashevskiy

Morphological Features of Nanosilicon Fabricated by Metal – Assisted Chemical Etching

*Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Experimental Physics,
65023, Ukraine, Odessa, Pastera str. 42, yatsunskyi@gmail.com*

In this work the mechanisms of nanosilicon formation method by metal-assisted chemical etching are investigated. The dependence of the properties and topology of the porous surface from the proportion of etchant and oxidant in solution is demonstrated.

Keywords: nanosilicon, metal-assisted chemical etching.