

06 Влияние окисления пористого кремния на формирование нанокompозитов пористый кремний/индий электрохимическим методом

© Н.Л. Гревцов¹, Е.Б. Чубенко¹, В.П. Бондаренко¹, И.М. Гаврилин², А.А. Дронов², С.А. Гаврилов²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

² Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: hrautou@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 октября 2020 г.

В окончательной редакции 29 декабря 2020 г.

Принято к публикации 29 декабря 2020 г.

Установлено, что окисление скелета пористого кремния в воздушной атмосфере при 300°C или в водном растворе HNO_3 (50 vol.%) позволяет улучшить заполнение пор индием при его осаждении электрохимическим методом. Благодаря частичному окислению скелета пористого кремния максимум концентрации индия в нем смещается от поверхности в глубину пористого слоя. Наибольший эффект проявляется при окислении пористого кремния в растворе HNO_3 , в этом случае обнаружена максимальная концентрация индия в каналах пор.

Ключевые слова: пористый кремний, индий, электрохимическое осаждение, окисление, наночастицы, нанонити.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.07.50801.18599

Разработка технологии осаждения металлов и полупроводников в матрицу пористого кремния (ПК) представляет большой интерес для создания композитных материалов со свойствами, которыми не обладает монокристаллический кремний [1,2]. Заполнение пор может осуществляться вакуумными методами или осаждением из жидкой фазы — химическим и электрохимическим [1–3]. Преимуществом последнего является низкая температура, что важно при использовании в качестве матрицы ПК, подверженного разрушению при температурах выше 600°C [4]. Электрохимическое осаждение позволяет заполнить каналы пор частицами металлов и полупроводников [2,3,5–8], однако оно происходит преимущественно в приповерхностных областях ПК.

Работы, описывающие электрохимическое осаждение в ПК легкоплавких металлов и, в частности, индия крайне немногочисленны [9–11]. Отмечается, что данный металл может быть применен для создания электрических контактов к ПК [1]. Недавно появились работы [12,13], в которых показано, что индий может быть использован для формирования кремний-германиевых композитов электрохимическим методом жидкость–жидкость–твердое тело (ес-LLS). В этом методе частицы жидкого металла выступают в качестве среды для зарождения и роста полупроводниковых кристаллов германия, а также катода, на котором окисленный германий электрохимически восстанавливается до атомарного состояния. Дополнительная стадия отжига осажденных в поры частиц индия при температуре выше температуры его плавления приводит к перераспределению металла по глубине пористого слоя, смещая его глубже в каналы пор. Предполагается, что такая

локализация частиц индия в глубине пор позволит реализовать методику ес-LLS с целью получения структур на основе твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ с высоким содержанием германия, которые могут найти применение в составе термоэлектрических устройств [14]. Разрабатываемая технология будет включать электрохимические процессы формирования ПК, осаждения легкоплавких металлов и германия, которые позволят после высокотемпературной обработки синтезировать пленочные структуры на основе твердых растворов кремний–германий с требуемым составом. Данная технология должна обеспечить возможность получения пленочных структур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ для термоэлектрических преобразователей, при этом она проще и дешевле по сравнению с существующими функциональными аналогами. Оценка возможности получения структур, обеспечивающих такое оптимальное распределение металла по каналам пор ПК, является основной задачей настоящей работы.

ПК был получен путем электрохимического анодирования кремниевых пластин марки КЭС-0.01 (100) в растворе, содержащем HF (46 vol.%), H_2O и $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ в объемном соотношении 1:3:1. Анодирование проводилось в течение 30 s в гальваностатическом режиме при плотности тока 70 mA/cm². Это обеспечивало получение слоев ПК толщиной 1.7–1.8 μm и пористостью 70% со средним диаметром пор 80 nm и плотностью их расположения $7 \cdot 10^9$ cm⁻². Ширина элементов кремниевого скелета составляла 6–12 nm. ПК такого рода является типичным представителем мезопористого материала, который за счет своей развитой и воспроизводимой структуры представляет интерес в качестве матрицы для изготовления нанокompозитов металл–полупроводник [2].

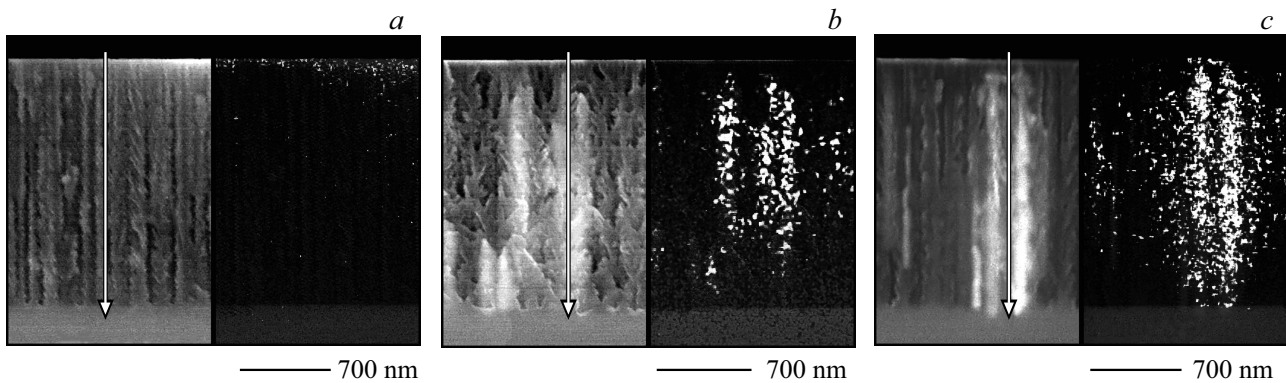


Рис. 1. Электронные изображения (слева) и соответствующие им картограммы (справа), демонстрирующие распределение индия (светлые области) по боковому сколу образцов ПК с осажденным индием. *a* — без окисления, *b* — с окислением на воздухе, *c* — с окислением в растворе HNO_3 . Вертикальными стрелками обозначены места и направления измерения профилей концентрации индия.

Подготовленные образцы ПК были разделены на три группы. Образцы первой группы не подвергались окислению, образцы второй группы были окислены на воздухе при температуре 300°C в течение 30 min, третья группа — окислены в 50 vol.% водном растворе HNO_3 в течение 30 min. Электрохимическое осаждение индия в образцы всех трех групп производилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.5 mA/cm^2 в течение 10 min из электролита, включающего $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, NaSO_4 и H_2O в массовом соотношении 6:1:300. Все изготовленные образцы отжигались в вакууме при температуре 200°C в течение 15 min для оплавления осажденных частиц металла.

Структура образцов ПК на их поперечных сколах изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800. Диаметр электронного луча составлял 1 nm. Элементный состав образцов (в частности, картограммы и профили распределения индия по глубине пор) был определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) на спектрографе Bruker QUANTAX 200. Данный метод основан на сканировании электронного луча по исследуемой поверхности образца с одновременной записью рентгеновских спектров от областей возбуждения, диаметр которых при использованном ускоряющем напряжении 15 kV не превышал $0.5 \mu\text{m}$. Поскольку размеры изучаемых элементов существенно меньше этой величины, полученные данные являются усредненными, и построенные на их основании профили распределения индия по глубине ПК представлены в относительных единицах, что, по нашему мнению, для проведения сравнения образцов является корректным, поскольку условия возбуждения рентгеновских спектров и их анализа не изменялись. Необходимо отметить, что выборочность осаждения индия, проявляющаяся в заполнении им не всех пор, присутствовала в той или иной степени вне зависимости от выбранного метода окисления. При этом в пределах одного и того же образца распределение металла по глубине имело одинаковый характер. В связи с этим

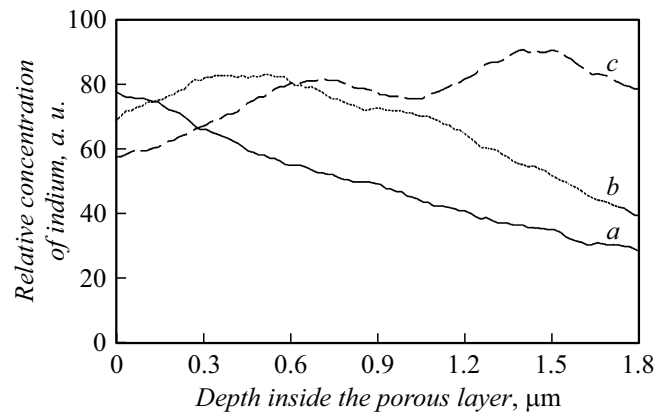


Рис. 2. Распределение индия по глубине для неокисленного (*a*), окисленного на воздухе (*b*) и окисленного в растворе HNO_3 (*c*) слоя ПК.

представленные профили концентрации получены путем сканирования электронного луча сверху вниз вдоль нескольких смежных пор, заполненных металлом. Место и направление измерения каждого профиля обозначено на соответствующем СЭМ-изображении вертикальной стрелкой.

Сравнение СЭМ-изображений сколов образцов, а также результатов EDS-картирования тех же участков (рис. 1) показало, что распределение индия по глубине пор в значительной мере определяется выбранным методом окисления. Так, в неокисленном ПК области с выраженной концентрацией индия находятся в верхней части слоя ПК (рис. 1, *a*). Относительная концентрация индия линейно уменьшается по глубине слоя (кривая *a* на рис. 2). Для случая ПК, окисленного в воздушной атмосфере, на глубине $0.5 \mu\text{m}$ присутствует ярко выраженный максимум, после чего концентрация индия плавно убывает по мере углубления в поры, оставаясь выше, чем в его неокисленном аналоге (кривая *b* на рис. 2). При этом заметно, что индий концентрируется в

отдельных порах в виде нанонитей (рис. 1, *b*). Можно предположить, что в данном случае осаждение индия инициируется в донной части пор. Близкая ситуация наблюдается и в ПК, окисленном в HNO_3 , где в выборочных каналах пор также происходит рост индиевых нанонитей (рис. 1, *c*). На профиле распределения металла по глубине слоя ПК заметно, что его максимальная концентрация наблюдается в нижней трети пористой структуры на глубине $\sim 1.5 \mu\text{m}$, а относительное содержание индия у поверхности ниже, чем в неокисленном материале (кривая *c* на рис. 2). Как и для окисленных на воздухе образцов, можно предположить, что в данном случае осаждение индия начинается на дне пор.

Толщина оксида кремния, полученного на контрольных монокристаллических кремниевых пластинах, оценивалась с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М-1. По данным эллипсометрии окисление в растворе HNO_3 и на воздухе привело к образованию на поверхности кремния оксидных пленок толщиной 1.65 и 2.15 nm соответственно.

Полученные результаты могут быть объяснены в рамках представлений о различной смачиваемости электролитом поверхности каналов пор в образцах неокисленного и окисленного ПК. Неоднократно установлено, что неокисленный мезопористый кремний обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами. В свою очередь окисление позволяет изменить свойства поверхности кремния, сделав ее гидрофильной. Это дает раствору электролита возможность проникать в ПК на большую глубину, и зарождение индия инициируется в донной части поры с последующим заполнением всего ее объема.

Мы также полагаем, что помимо повышенной смачиваемости каналов пор окисление поверхности скелета ПК обеспечивает ситуацию, в которой ток преимущественно протекает по донной части каналов, в той или иной степени минуя кремниевый скелет. Элементы скелета имеют ширину 6–12 nm и, находясь в контакте с электролитом, могут пребывать в состоянии полного или частичного обеднения [8]. После формирования пленки оксида толщиной около 2 nm ширина элементов скелета в окисленных образцах должна уменьшиться до 4–10 nm. В этих обстоятельствах они могут рассматриваться как диэлектрик, и в случае катодной поляризации при определенных перенапряжениях ток будет проходить, а электрохимическая реакция осаждения инициироваться только в донной части пор.

В случае неокисленного ПК элементы кремниевого скелета находятся в состоянии частичного обеднения, и ток электрохимической реакции может протекать как в донной части пор, так и через элементы скелета. Это позволяет индию осаждаться по всему объему пор, преимущественно зарожаясь в их верхней части за счет присутствующих в иных областях диффузионных ограничений и плохой смачиваемости, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, окисление ПК путем выдержки в растворе HNO_3 или при термообработке на воздухе позволяет обеспечить преимущественное электрохимическое

осаждение индия в донной части каналов пор с последующим заполнением пор металлом и формированием индиевых нанонитей. Наибольшая степень заполнения пор индием получена на образцах ПК, которые были окислены в водном растворе HNO_3 .

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д.В. Жигулину (ГЦ „Белмикрoанализ“, ОАО „Интеграл“, Минск) за проведение анализа образцов методами СЭМ и EDS.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00720).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Canham, in *Handbook of porous silicon* (Springer, Switzerland, 2014), p. 629–635.
- [2] G. Korotcenkov, in *Porous silicon: from formation to application* (CRC Press, N.Y., 2016), vol. 3, p. 183–210.
- [3] M. Jeske, J.W. Schultze, M. Thönissen, H. Münder, *Thin Solid Films*, **255** (1-2), 63 (1995). DOI: 10.1016/0040-6090(94)05605-D
- [4] L. Canham, in *Handbook of porous silicon* (Springer, Switzerland, 2014), p. 599–610.
- [5] S. Prischepa, A. Dolgiy, S. Redko, H. Bandarenka, K. Yanushkevich, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (10), 623 (2012). DOI: 10.1149/2.050210jes
- [6] P. Granitzer, K. Rumpf, M. Reissner, M. Morales, P. Poelt, T. Uusimäki, M. Albu, *ECS Trans.*, **41** (35), 59 (2012). DOI: 10.1149/1.3699381
- [7] E.B. Chubenko, A.A. Klyshko, V.A. Petrovich, V.P. Bondarenko, *Thin Solid Films*, **517** (21), 5981 (2009). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.134
- [8] E.B. Чубенко, С.В. Редько, А.И. Шерстнев, В.А. Петрович, Д.А. Котов, В.П. Бондаренко, *ФТП*, **50** (3), 377 (2016). [Пер. версия: 10.1134/S1063782616030040].
- [9] P. Steiner, F. Kozłowski, M. Wielunski, W. Lang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (11), 6075 (1994). DOI: 10.1143/JJAP.33.6075
- [10] T. Ito, T. Yoneda, K. Furuta, A. Hata, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (6A), 649 (1995). DOI: 10.1143/JJAP.34.L649
- [11] S. Abdullah, M. Muhamad, K. Sekak, *Mater. Sci. Forum*, **517**, 267 (2006). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.517.267
- [12] И.М. Гаврилин, Д.Г. Громов, А.А. Дронов, С.В. Дубков, Р.Л. Волков, А.Ю. Трифонов, Н.И. Боргардт, С.А. Гаврилов, *ФТП*, **51** (8), 1100 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44799.8482 [Пер. версия: 10.1134/S1063782617080115].
- [13] Q. Cheek, E. Fahrenkrug, S. Hlynchuk, D. Hein Alsem, N. Salmon, S. Maldonado, *ACS Nano*, **14** (3), 2869 (2020). DOI: 10.1021/acsnano.9b06468
- [14] V.I. Talanin, in *New research on silicon — structure, properties, technology* (IntechOpen, Croatia, 2017), p. 183–206.