

03,09

## Зависимость свойств вариативных градиентно-пористых структур кремния от метода формирования

© К.И. Рубцова, М.Д. Силина

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

E-mail: rubcova.karina@gmail.com, theinnercrow@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Получена серия образцов градиентно-пористых структур кремния с кристаллографическими ориентациями (100) и (111) методом глубокого анодного травления. Показаны зависимости скорости глубокого анодного травления и глубины пористого слоя образцов от плотности анодного тока. Исследованы коэффициенты поглощения и отражения образцов методом оптической спектрометрии в зависимости от их кристаллографической ориентации и глубины пористого слоя. Определено влияние водных растворов на оптические свойства образцов.

**Ключевые слова:** пористый кремний, ГПК-Vар, анодное травление, коэффициент отражения.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48540.23ks

### 1. Введение

Пористый кремний (ПК) является одним из самых известных среди наноматериалов, открытый А. Улиром (Uhlir) [1] в середине прошлого столетия. ПК является перспективным материалом, свойства которого активно исследуются в 40 странах мира, а объем научных публикаций составляет не менее 500 научных работ в год [2], что говорит об высокой актуальности исследования данного материала.

ПК широко используется в микро- и оптоэлектронике ввиду унаследованного порядка расположения атомов от монокристаллической подложки. Кроме того, возможность формирования вариативной градиентно-пористой структуры кремния (ГПК-вар) в едином процессе глубокого анодного травления позволяет использовать внешний наноструктурированный слой (благодаря „подложке“ из макропористого кремния). Его характеризует высокое удельное сопротивление, низкая величина модуля Юнга, высокая удельная площадь поверхности и размер пор от долей до десятков нанометров [3]. Сочетание этих физико-химических свойств определяет пористый кремний как уникальный многофункциональный материал.

### 2. Эксперимент

#### 2.1. Получение образцов методом глубокого анодного травления

Для создания серии образцов ПК выбран метод глубокого анодного травления монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты и изопропилового спирта в соотношении 6:1. Такой выбор обусловлен рядом преимуществ данного метода, таких как его доступность и возможность локального формирования на

пластине требуемых пористых областей; раствор электролита выбран на основе ранее полученных данных [4].

В работе использовались монокристаллические пластины кремния марок КДБ-10 с кристаллографической ориентацией поверхности пластин (100) и (111), а также кислота фтороводородная (49%) ОСЧ „27-5“ НФ, ТУ 6-09-34-01-88 и изопропиловый спирт ОСЧ 11-5 ТУ 2632-064-44493179-01. Для увеличения смачиваемости поверхности и получения однородного фронта травления в раствор электролита добавляется катионное поверхностно-активное вещество — раствор ( $10^{-3}$  mol/l) хлорид цетилтриметиламмония ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ )—СТАС.

Подготовлены 2 серии образцов на основе КДБ-10 (100) в количестве 3 штук и (111) в количестве 3 штук. Образцы подвергались глубокому анодному травлению в течение определенного промежутка времени на основе данных о скоростях травления кремния до получения пористого слоя толщиной  $40\ \mu\text{m}$  при плотностях тока анодного травления 10, 15 и  $20\ \text{mA/cm}^2$ .

#### 2.2. Оборудование

Образцы исследованы в аккредитованной испытательной лаборатории „Монокристаллы и заготовки на их основе“ НИТУ „МИСиС“ спектрофотометрическим методом отражения света на спектрофотометре „ Cary 5000“ (компания „Agilent Technologies“) с автоматической универсальной измерительной приставкой (UMA) при углах падения света на поверхность образца  $10^\circ$ – $20^\circ$  и  $20^\circ$ – $40^\circ$  в диапазоне длин волн (0–2500) nm.

Также образцы изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM–6700F (Field Emission Scanning Electron Microscope).

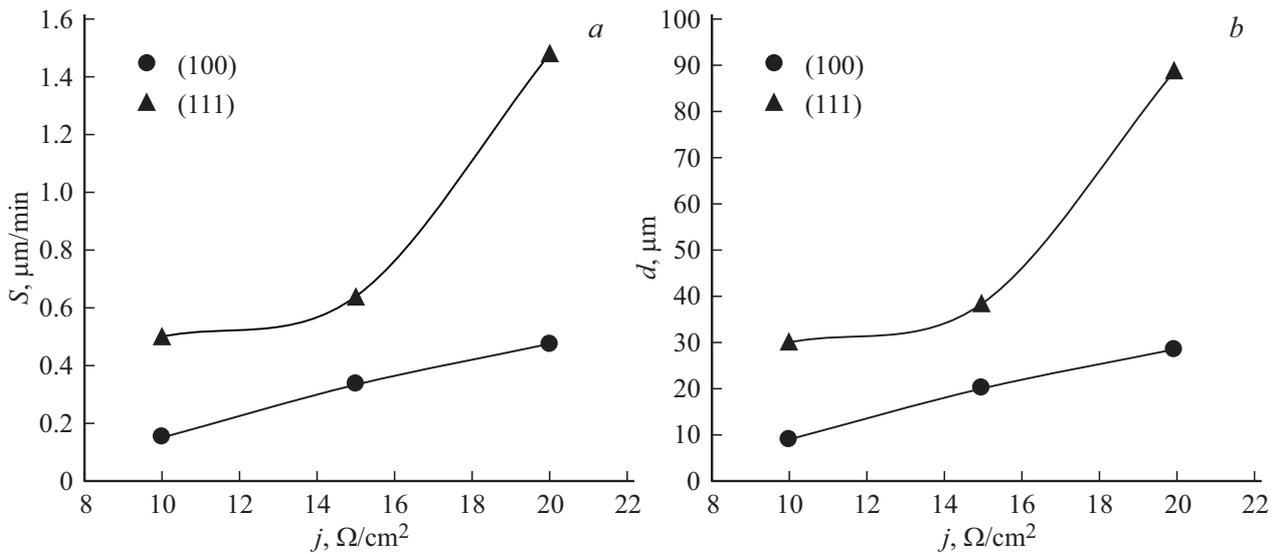


Рис. 1. а) Зависимость скорости глубокого анодного травления для образцов кремния (100) и (111) от плотности анодного тока. б) Зависимость глубины пористого слоя для образцов кремния (100) и (111) от плотности анодного тока.

Для оценки взаимодействия полученных образцов с водой проводилось измерение показателей рН. Измерения происходили с помощью стеклянного и хлор-серебряного электродов, предварительно откалиброванных в буферных растворах. Для работы использовался рН-метр лабораторный типа „рН-673 М“ с диапазоном измерения от  $-1$  до  $+14$  рН.

### 3. Результаты и обсуждение эксперимента

В работе исследованы режимы формирования ГПК-Vар структур анодным травлением пластин монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости в безводном растворе плавиковой кислоты (HF) в изопропиловом и этиловом спирте. На рис. 1, а, б представлены экспериментальные зависимости скоростей глубокого анодного травления и глубины пористого слоя от плотности анодного тока для образцов кремния марки КДБ-10 (111) в сравнении с КДБ-10 (100), что подтверждено в литературных данных [4].

При этом более воспроизводимые ГПК-Vар структуры формируются в растворах на основе изопропилового спирта, что можно объяснить низким содержанием воды в данном растворе (концентрация спирта 98%) по сравнению с этиловым (концентрация спирта не выше 96%). Также выявлено, что образцы с кристаллографической ориентацией пластины (111) имеют большую глубину травления, чем образцы (100) при равных условиях травления.

Подготовленная серия образцов на основе монокристаллического кремния исследована на зависимость коэффициентов поглощения и отражения методом оптической спектроскопии. Полученные спектры представлены на рис. 2, 3.

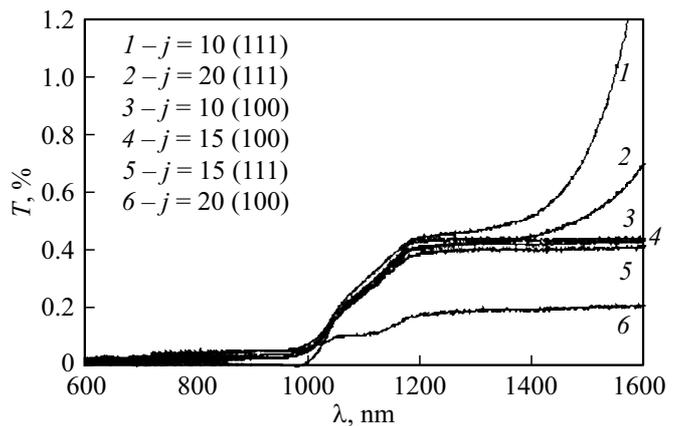


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения пористого слоя от длины волны.

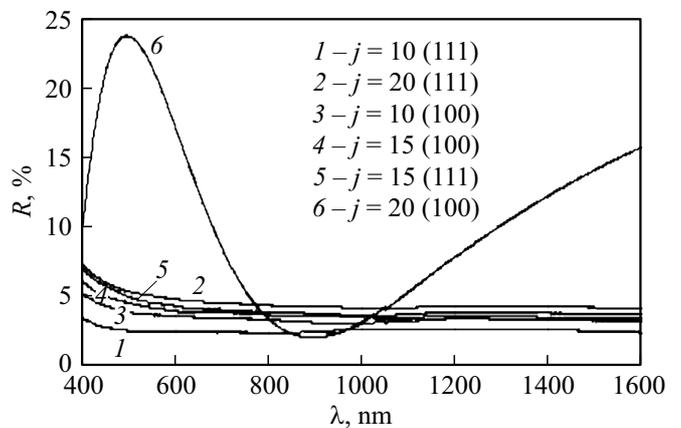
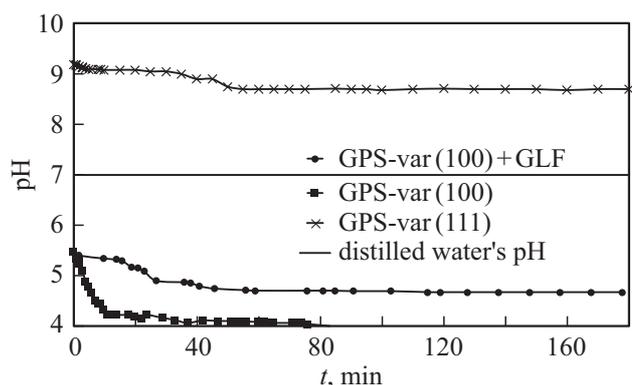


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения пористого слоя от длины волны.



**Рис. 4.** Зависимости изменения pH растворов от времени выдержки образцов пористого кремния в водных растворах.

Наилучшую зависимость коэффициента отражения (не превышает 3%) продемонстрировал образец с кристаллографической ориентацией пластины (100), полученный в ходе глубокого анодного травления при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ . При этом коэффициент поглощения не превышает 0,5% на участке длин волн более 1100 nm и не более 0,1% до 1000 nm.

Также произведена качественная оценка устойчивости образцов с водными растворами. Для повышения устойчивости внешнего наноструктурированного слоя ГПК-Var структуры к воздействию водных растворов предложено пассивировать нанопористый слой графеноподобными пленками (ГПП), ввиду того что в работе [5] показан механизм взаимодействия пористого кремния с водой. Для сравнения образцы ГПК-Var структур и

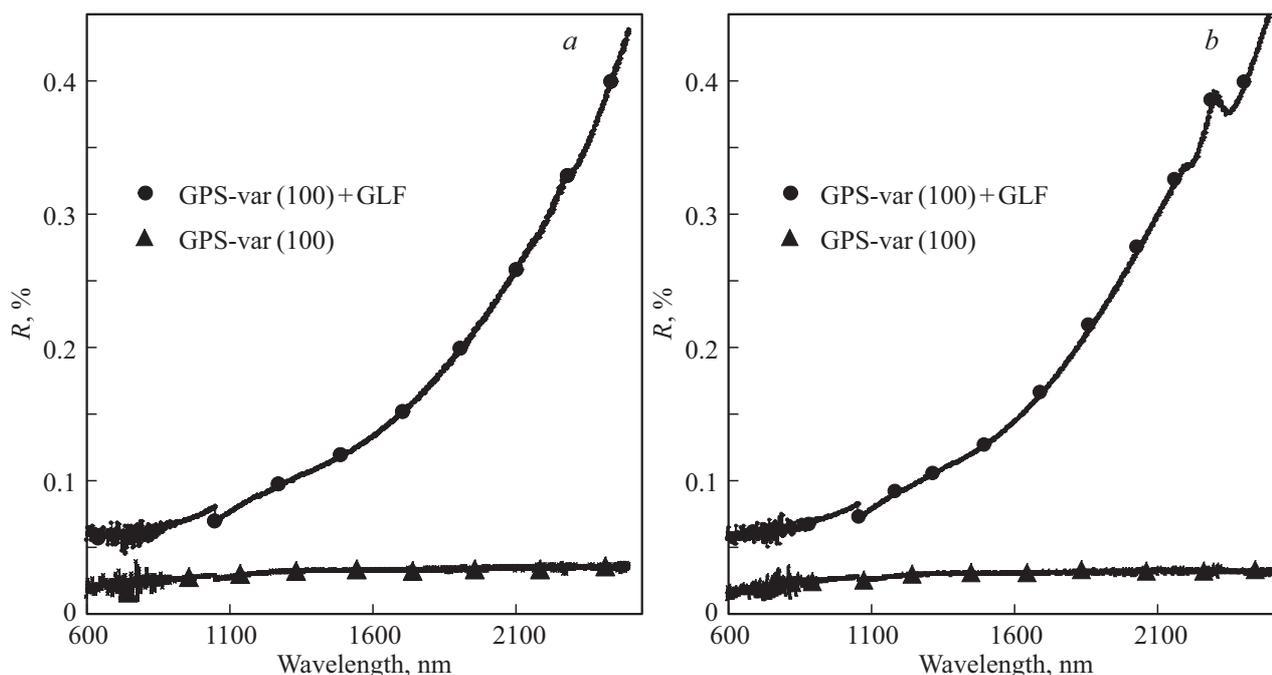
ГПК-Var структур с пассивацией выдерживались в воде в течение 180 min. Результат представлен на рис. 4.

В отличие от данных статьи [4], на предмет взаимодействия с водными растворами был исследован образец кристаллографической ориентации (111), который показал более высокую устойчивость к воздействию водного раствора даже с повышенным значением pH, о чем свидетельствует быстрый выход значения pH на насыщение. Образцы с ориентацией (100) показали меньшую устойчивость. Поверхность ГПК-Var (100) была разрушена за 80 min, а ГПК-Var (100) + ГПП выдержал воздействие раствора, однако по сравнению с ГПК-Var (111) вышел медленнее на насыщение. Значение pH дистиллированной воды дано для сравнения.

Образцы ГПК-Var (100) и ГПК-Var (100) + ГПП после выдержки в водном растворе изучены на предмет коэффициента отражения в диапазоне длин волн от 200 до 2400 nm (рис. 5).

Как следует из приведенных экспериментальных данных, зависимость коэффициента отражения  $R$  от длины волны носит нелинейный характер и наименьшие значения  $R$  соответствуют более высоким значениям длин волн. При этом угловая зависимость коэффициента отражения также более характерна для больших длин волн.

Коэффициент отражения ГПК-Var слоев после выдержки образцов в водном растворе значительно уменьшился. В то же время пленка ГПК-Var в результате воздействия воды подверглась сильному разрушению, приобрела выраженный оранжевый цвет, характерный для наноструктурированных и люминесцирующих даже при освещении дневным светом пористых структур.



**Рис. 5.** Коэффициенты отражения образцов после выдержки в водных растворах при углах падения и отражения *a)*  $10^\circ$ – $20^\circ$ , *b)*  $20^\circ$ – $40^\circ$ .

Коэффициент  $R$  наноструктурированного слоя имеет минимальное значение и не зависит от длины волны света.

#### 4. Заключение

В данной работе исследованы режимы формирования ГПК-Vар структур. Установлен оптимальный режим формирования пористых слоев методом глубокого анодного травления монокристаллических пластин кремния в растворе электролита (плавиковая кислота и изопропиловый спирт в соотношении 6:1). Проведено сравнение свойств структур с кристаллографическими ориентациями (100) и (111). Серии образцов исследованы методом оптической спектрофотометрии, установлены зависимости коэффициентов отражения и поглощения для пористых слоев на основе монокристаллических пластин кремния марки КДБ-10.

Показано изменение свойств ГПК-Vар структур после взаимодействия с водными растворами. Полученные экспериментальные данные дают основание предположить, что использование наноструктурированных структур на основе ГПК-Vар слоев позволяет создавать покрытия с коэффициентом поглощения не менее 99% в рассматриваемом диапазоне длин волн.

#### Благодарности

Авторы статьи выражают глубокую благодарность своему научному руководителю Е.А. Гостевой, а также научному консультанту В.В. Старкову за неоценимую помощь в проводимом исследовании.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

#### Список литературы

- [1] A. Uhler. Bell System Tech. J. **35**, 333 (1956).
- [2] С.П. Зимин. Сорос. образоват. журн. **8** 101 (2004).
- [3] В.В. Старков. Все материалы **4**, 13 (2009).
- [4] V.V. Starkov, D.M. Sedlovets, E.A. Gosteva. Appl. Phys. A. **125**, 376 (2019).
- [5] Е.А. Тутов. Сорбционные и хроматографические процессы **9**, 131 (2009).

Редактор Д.В. Жуманов