

УДК 544.653

СТРУКТУРА МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Лопато У.П., аспирант, Белый Г.В., студент гр.242701

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Бондаренко В.П. – канд. технич. наук

Аннотация. Сканирующая электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света использованы для изучения структуры мезопористого кремния, изготовленного методом анодирования. Установлено, что на поверхности мезопористого кремния, сформированного при плотностях тока 20-40 мА/см², ширина элементов кремниевого скелета составляет 2,0-3,5 нм и не зависит от толщины пористого слоя, а для плотностей тока 50-90 мА/см² увеличивается до 6-12 нм и растет с повышением толщины слоев. В объеме мезопористого кремния ширина элементов скелета не зависит от толщины пористого слоя, но увеличивается с ростом плотности тока. Увеличение толщины мезопористого кремния приводит к увеличению ширины и смещению пиков комбинационного рассеяния света в область меньших значений волновых чисел.

Ключевые слова. Пористый кремний, электрохимическое анодирование, сканирующая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света, ширина элементов кремниевого скелета.

Пористый кремний – это особая структурная форма кремния, формируемая путем электрохимического анодирования монокристаллического кремния в электролитах на основе фтористоводородной кислоты. Пористый кремний состоит из системы каналов пор и кремниевого скелета между ними. Уникальной особенностью данного материала является то, что размеры пор, расстояния между порами, а также ширина элементов кремниевого скелета могут быть получены в широком диапазоне от 5-10 нм до 100-150 нм, что задается режимами анодирования. Пористый кремний с такими структурными параметрами называется мезопористым кремнием.

В последнее время мезопористый кремний активно исследуется как матрица для создания композитных материалов путем заполнения каналов пор различными металлами и полупроводниками. Для успешного создания композитных материалов на основе мезопористого кремния необходимо иметь надежные данные о его структуре и возможности управлять ей. В работе [1] изучено влияние кристаллографической ориентации монокристаллических кремниевых пластин электронного типа проводимости на механизм формирования мезопористого кремния, а в работе [2] представлены данные о плотности пор, эквивалентных диаметрах пор и расстоянии между центрами пор мезопористого кремния.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных характеристик элементов кремниевого скелета мезопористого кремния в зависимости от режимов анодирования. Для изучения этих характеристик использовалась сканирующая электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Методика проведения эксперимента

В качестве исходных подложек использовались кремниевые пластины диаметром 100 мм марки КЭС-0,01 с ориентацией поверхности (100). Пластины были разделены на прямоугольные образцы размером 2,5×2,5 см. Слои мезопористого кремния формировались путем электрохимического анодирования образцов в электрохимической ячейке, изготовленной из фторопласта. В качестве катода выступала сетка из платиновой проволоки. Диаметр зоны анодирования составлял 2 см, которые были разделены на прямоугольные образцы размером 2,5×2,5 см. Слои мезопористого кремния формировались путем электрохимического анодирования образцов при плотностях тока от 20 до 90 мА/см² в электролите, который состоял из 48 % фтористоводородной кислоты, деионизированной воды и изопропилового спирта, взятых в объемном соотношении 1:3:1. Электрические режимы анодирования задавались потенциогальваностатом Metrohm Autolab PGSTAT302N. Анодирование производилось в гальваностатическом режиме при заданной постоянной плотности тока, а время процесса варьировалось с целью формирования слоев мезопористого кремния различной толщины.

Структура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800 (Япония). Для анализа структуры внутренних областей поверхностная часть слоя мезопористого удалялась химически путем коррозионного осаждения меди с её последующим травлением в растворе азотной кислоты. Полученные СЭМ изображения были проанализированы с использованием программного комплекса ImageJ. Для изучения структуры скелета мезопористого кремния использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света. С этой целью применялся 3D сканирующий лазерный конфокальный рамановский микроскоп Confotec NR500 3D.

Результаты исследований

Анализ СЭМ изображений поверхности был проведен для серии образцов мезопористого кремния, изготовленных анодированием при различных плотностях тока от 20 до 90 мА/см² в течение различного времени. Использование этих режимов позволило получить образцы мезопористого кремния с различной пористостью и толщиной. Установлено, что ширина кремниевого скелета на поверхности образцов, изготовленных при плотностях тока анодирования 20, 30 и 40 мА/см², составляет до травления 2 - 3,5 нм и не зависит от толщины слоя мезопористого кремния. Для образцов мезопористого кремния, сформированных при более высоких плотностях тока 50 и 70 мА/см², ширина скелета возрастает до 4 - 6,5 нм с увеличением толщины пористого слоя и плотности тока, а при плотности тока 90 мА/см² ширина элементов скелета составляет 11 - 12 нм. Ширина элементов скелета в образцах мезопористого кремния после стравливания поверхностного слоя варьируется в пределах от 1,5 до 6,5 нм и не зависит от толщины слоев во всем диапазоне использованных плотностей тока. В то же время, плотность тока оказывает влияние на ширину скелета в образцах мезопористого кремния после стравливания его поверхностного слоя – увеличение плотности тока приводит к увеличению ширины скелета. При плотности тока 90 мА/см² ширина элементов скелета достигает 6,5 нм.

Основными параметрами спектров комбинационного рассеяния света являются положения максимумов пиков рассеяния и их ширина, которая для анализа обычно измеряется как ширина на половине максимума. Было установлено, что все пики в полученных спектрах комбинационного рассеяния света симметричны. Положение пика рассеяния от монокристаллического кремния соответствует значению 520,9 см⁻¹, относящемуся к фонной моде Si (LO). Анализ спектров комбинационного рассеяния света образцов мезопористого кремния показал, что они характеризуются наличием одного пика, положение которого смещается в сторону низких волновых чисел по мере увеличения толщины слоя мезопористого кремния. Ширина пиков комбинационного рассеяния света также демонстрирует такое же поведение, увеличиваясь с толщиной слоя мезопористого кремния. Как показали дополнительные эксперименты, параметры пиков остаются в основном неизменными при варьировании плотности тока. Сильно расширенная полоса, наблюдаемая в случае толстых слоев мезопористого кремния, указывает на снижение кристалличности в элементах кремниевого скелета и может быть связана с наличием на поверхности элементов аморфного кремния. Для объяснения полученных данных были использованы модели комбинационного рассеяния света в наноструктурированных средах с различными размерами и формой элементов [3, 4]. Было установлено, что эти модели соответствуют экспериментальным результатам лишь в очень узком диапазоне, что указывает на различие как в изучаемых структурах, так и в оборудовании, используемом для их характеристики. Прямые геометрические измерения ширины элементов скелета на основе изображений поверхности, полученных с помощью СЭМ показали, что ширина элементов скелета не изменяется с увеличением толщины мезопористого кремния. В отличие от этого, метод комбинационного рассеяния света показал существенные различия в спектрах образцов, полученных при одинаковой плотности тока, но с различной толщиной слоя мезопористого кремния. Это указывает на наличие на поверхности элементов скелета структурных изменений, которые невозможно оценить с помощью СЭМ. Мы связываем наблюдаемое расширение полосы пиков комбинационного рассеяния света с аморфизацией поверхности элементов скелета, а не с увеличением шероховатости их поверхности, которому обычно приписывают это изменение. Предположительно, усиление этого эффекта при больших толщинах слоев мезопористого кремния вызвано повышением концентрации побочных продуктов анодирования, которые перемещаются вверх вдоль каналов пор и реагируют с поверхностью элементов кремниевого скелета, вызывая локальное накопление на их поверхности аморфного кремния.

Полученные данные имеют важное практическое значение для выбора режимов формирования слоев мезопористого кремния с заданной шириной элементов кремниевого скелета. Эти данные необходимы для успешного использования мезопористого кремния как пористой матрицы для создания композитных материалов.

Исследования выполнялись в рамках НИР «Разработка физико-химических основ формирования наноструктурированных полупроводниковых пленок пористый кремний/сульфид цинка для оптоэлектронных и фотовольтаических устройств нового поколения» (ГБЦ № 26-3079), подпрограмма «Наноструктуры, наноматериалы и технологии» Государственной программы научных исследований «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии» на 2026-2030 годы.

Список использованных источников:

1. Влияние кристаллографической ориентации кремниевых пластин на механизм анодирования / Н.Л. Гревцов [и др.] // Доклады БГУИР. – 2020. – Т. 18, № 1. – С. 59-66.
2. Особенности структуры пористого кремния, сформированного на сильнолегированных пластинах монокристаллического кремния электронного типа проводимости / У. П. Лопато [и др.] // Доклады БГУИР. – 2024. – Т. 22, № 5. – С. 17–25.
3. Technology and micro-Raman characterization of thick mesoporous silicon layers for thermal effect microsystems / S. Perichon [et al.] // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol.85, № 1-3. – P. 335–339.
4. Raman analysis of light-emitting porous silicon / Z. Sui [et al.] // Applied Physics Letters. – 1992. – Vol.60, № 17. – P. 2086–2088.