

PACS numbers: 78.55.Mb, 78.67.Rb, 81.07.Bc, 81.40.Tv, 81.65.Cf, 85.60.Dw, 85.60.Gz

## **Технологічні методи керування властивостями наноструктурованого кремнію**

Т. Ю. Білик, О. М. Шмирева, М. М. Мельниченко

*Національний технічний університет України*  
*«Київський політехнічний інститут»,*  
*вул. Політехнічна, 16,*  
*03056 Київ, Україна*

При формуванні наноструктурованого кремнію на підложжях монокристалічного кремнію відбувається зміна не тільки структурних властивостей, що призводить до зміни ширини забороненої зони і прояву квантово-розмірних ефектів, але й утворення на поверхні нових сполук кремнію з підвищеним вмістом водню й аморфного кремнію. Така складна структура обумовлює прояв нових електрофізичних, фотоелектричних, теплофізичних та фотолюмінесцентних властивостей, що дозволяє створювати нові типи напівпровідникових приладів, зокрема, фотоприймачі короткохвильової частини спектру. Метою даної роботи є подальше дослідження технологічних метод керування функціональними властивостями наноструктурованого кремнію із застосуванням нових складів щавників.

Formation of nanoporous silicon on monocrystalline silicon wafers changes structural properties that results in forbidden-bandwidth change and quantum-dimension effects appearance as well as appearance of new silicon compounds with higher hydrogen and amorphous-silicon contents on the silicon surface. Such a complex structure with new electrophysical, photoelectrical, thermophysical, and photoluminescent properties makes possible new types of semiconductor devices, in particular, light detectors of short-wave spectral range. Goal of this work is to study technological methods for governing by functional properties of nanoporous silicon using new compositions of etching agents.

При формировании наноструктурированного кремния на подложках монокристаллического кремния происходит изменение не только структурных свойств, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны и проявлению квантово-размерных эффектов, но и к возникновению на поверхности новых соединений кремния с повышенным содержанием водорода и аморфного кремния. Такая сложная структура приводит к проявлению новых электрофизических, фотоэлектрических, теплофизических и фотолюминесцентных свойств, что позволяет создавать новые типы полупровод-

никовых приборов, в частности, фотоприемники коротковолновой части спектра. Целью данной работы является дальнейшее изучение технологических методов управления функциональными свойствами наноструктурированного кремния с применением новых составов травителей.

**Ключові слова:** хемічне цавлення, наноструктурований кремній, коефіцієнт фоточутливості, фотоелектричні властивості, РЕМ-зображення.

*(Отримано 12 листопада 2008 р.)*

## 1. ВСТУП

Основними стратегічними науково-технічними напрямами в розвитку сучасного суспільства є створення екологічно чистих поновлюваних джерел енергії, до яких, насамперед, відносяться фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) сонячної енергії. При оцінці комерційної цінності ФЕП, крім ефективності перетворення, необхідно враховувати питому вартість вироблюваної електричної енергії, габарити елемента, поширеність матеріялу в природі, рівень токсичності технології, енергетичних витрат при виготовленні. Сукупність цих вимог дозволяє кремнійові утримувати свої позиції в цій області, тим більше його резерви далеко не використані, особливо з відкриттям нових функціональних властивостей нанокристалічного і пористого кремнію. Успішний розвиток можливий при створенні нових напівпровідникових матеріялів, у тому числі і нанокристалічних, з керованими функціональними властивостями.

За допомогою комплексного дослідження властивостей різноманітними методами (АСМ, СТМ, РЕМ) встановлено, що сформовані плівки наноструктурованого кремнію представляють собою нанокомпозитну структуру, яка включає нанокристаліти, морфологічні сполуки кремнію з воднем та оксидні фази кремнію. Вони характеризуються яскравою фотолюмінесценцією в області 650 нм при збудженні ультрафіолетовим випроміненням з довжиною хвилі 350 нм. Для детального дослідження елементного складу плівок наноструктурованого кремнію на поверхні та розподілу елементів за глибиною було застосовано методи Оже-електронної спектроскопії та вторинної йонної мас-спектрометрії [1–4].

При вирощуванні шару наноструктурованого кремнію на поверхні монокристалічного кремнію змінюється як вміст, так і профіль розподілу кисню й оксидованого кремнію. Крім цього, істотно зростає вміст водню в приповерхній області, що забезпечує значне зниження рекомбінаційних центрів. При формуванні наноструктурованого кремнію на підкладках монокристалічного кремнію відбувається зміна не тільки структурних властивостей, що призводить до зміни ширини забороненої зони і появи квантово-розмірних ефектів, але й утворення на поверхні нових з'єднань кремнію з підви-

щеним вмістом водню й аморфного кремнію. Така складна структура обумовлює появу нових електрофізичних, фотоелектричних, теплофізичних та фотолюмінесцентних властивостей, що дозволяє створювати нові типи напівпровідникових приладів, зокрема, фотоприймачі короткохвильової частини спектру.

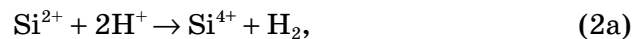
Метою даної роботи є подальше дослідження технологічних метод керування функціональними властивостями наноструктурованого кремнію зі застосуванням нових складів щавників.

## 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО КРЕМНІЮ

Існують численні методи одержання *nc*-Si з використанням не електродітичного, а чисто хемічного (фарбувального) щавлення кремнію. Для цього у склад щавника поруч з HF вводиться сильний окиснювач. Найчастіше для одержання нанокристалічного (пористого) кремнію використовуються суміші: HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O; NaNO<sub>2</sub> + HF + оцтова кислота + гліцерин з різною концентрацією компонент. За цих умов доокиснення йонів Si<sup>2+</sup> до Si<sup>4+</sup> відбувається вже не йонами водню, а більш сильними окиснювачами і, відповідно, без виділення водню. Основними є дві реакції, які відбуваються послідовно. Перша з них безпосередньо пов'язана з переносом заряду через міжфазну границю кремній/розчин і відбувається за участю дірок *h*<sup>+</sup>. В йонній формі ця реакція може бути записана як [5]



Утворені при цьому йони Si<sup>2+</sup> нестійкі. Тому надалі вони або окиснюються, наприклад, йонами водню:



або беруть участь у реакції диспропорціонування за схемою:

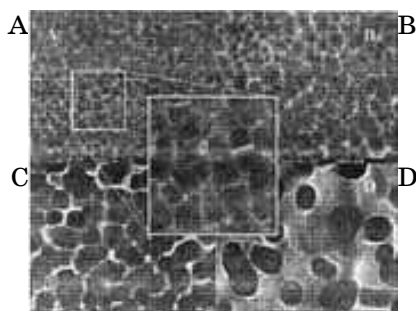


В результаті реакції (2b) утворюється вторинний атомарний кремній у кількості, рівній половині йонів кремнію, що беруть участь у цій реакції, а друга його половина зв'язується присутніми у розчині йонами F<sup>-</sup>, утворює міцні комплексні йони [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> і у такому вигляді переходить у розчин. Реально обидві вторинні реакції (2a) та (2b) відбуваються паралельно. Частка кожної з них визначається конкретними умовами експерименту. Йони Si<sup>2+</sup>, що утворилися в результаті реакції (1), можуть адсорбуватися поверхнею кремнію в місцях їх утворення або дифундувати у розчин у вигляді комплекс-

них йонів  $[\text{SiF}_4]^{2-}$  і адсорбуватися на деякій віддалі від місця утворення. Потім вступають в силу реакції (2а) та (2б). Реакція диспропорціонування вимагає, щоб два йони  $\text{Si}^{2+}$  обмінялись своїми зарядами. Таким чином, диспропорціонуванню піддаються йони, адсорбовані поверхнею кремнію. Вторинні нейтральні атоми кремнію, що утворюються за реакцією (2б), також спочатку опиняються адсорбованими поверхнею кремнієвої основи.

При цьому на поверхні кремнію утворюються своєрідні початкові дефекти — «зайві» поверхневі атоми кремнію. Концентрація атомів, що повторно кристалізуються протягом однієї секунди на поверхні кремнієвої основи, співрозмірна чи перевищує поверхневу концентрацію вихідної ґратниці. За цих умов утворені атоми кремнію не мають реальної можливості рівномірно добудовувати кристалічну ґратницю вихідного кремнію. Більш ймовірним стає хаотичний розподіл вторинних атомів кремнію на поверхні основи, у тому числі з утворенням агрегатів, що складаються з кількох атомів вторинного кремнію [6]. Ці утворення можуть знову розчинятися відповідно до реакції (1). Проте в результаті квантово-розмірного розширення забороненої зони їх електричний опір може виявитись набагато більшим, що підвищує стійкість кремнієвих агрегатів до розчинення. Таким чином, на поверхні кремнію виникають статично розподілені острівки з підвищеною стійкістю до розчинення (поверхневі нанокристаліти). Тим самим забезпечується перша стадія утворення нанокристалічного кремнію — виникнення поверхневих неоднорідностей квантово-розмірного масштабу. Надалі кремній буде розчинятися переважно у проміжках між нанокристалічними агрегатами, тобто почнеться утворення і поглиблення пор (рис. 1).

Одночасно з утворенням пор продовжується нарощування вторинного кремнію на всій поверхні *nc-Si*, у тому числі і на стінках пор. Його високий питомий опір в тонких стінках пор забезпечує підвищену стійкість стінок пор до розчинення і сприяє росту крупних пор



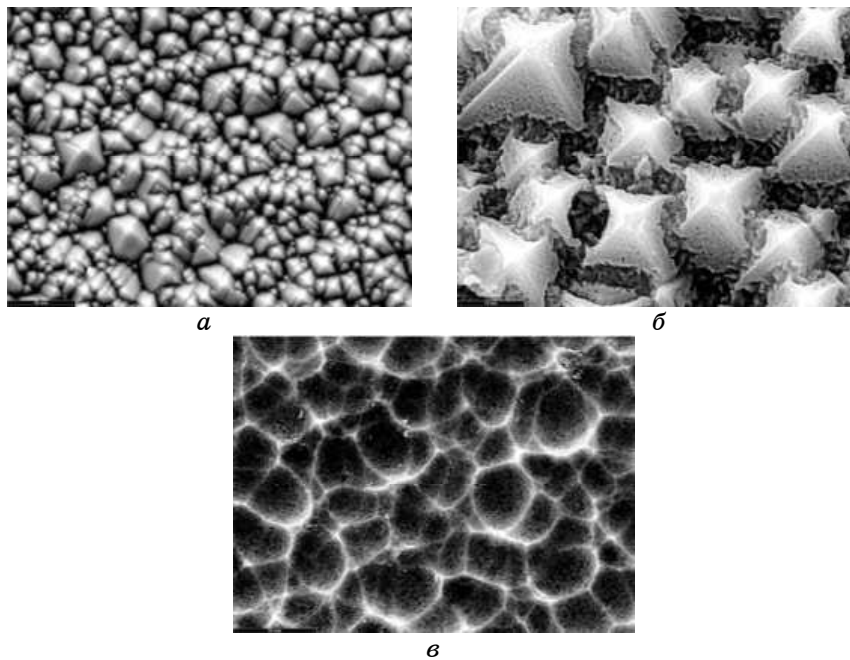
**Рис. 1.** СЕМ-фотографія поверхні кремнію з різним питомим опором: (А) 0,3, (В) 1,0, (С) 4,5, (D) 10 Ом·см після хемічного процесу формування наноструктурованого кремнію.

в глибину основи. Осідання вторинного кремнію на стінках пор також відбувається у вигляді окремих розрізаних агрегатів, що дозволяє утворюватись мілким боковим відгалуженням пор.

Таким чином, згідно з нашими уявленнями в *nc*-Si утворюються дві системи пор: крупні «магістральні» пори мікрометрової ширини, що йдуть у глибину основи на десятки мікрометрів і які добре видно у оптичні мікроскопи, і значно більш короткі «нанопори», що відгалужуються від крупних пор. Непрямим підтвердженням можливості утворення вторинних кремнійових агрегатів з кристалічною структурою (нанокристалітів) є одержання пористих шарів на основах з аморфного кремнію, що люмінесцюють у видимій області спектру.

## 2. ВПЛИВ РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ *nc*-Si.

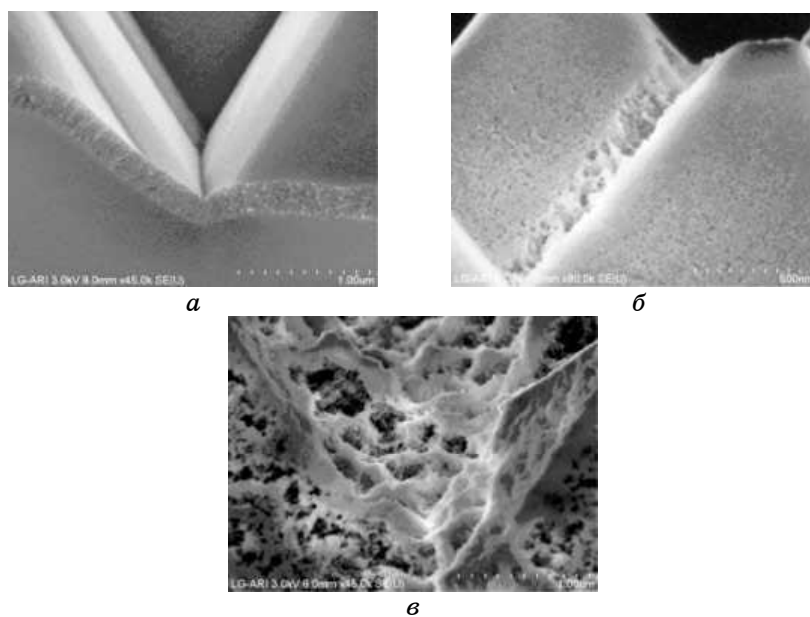
Практичний інтерес виявляють залежності параметрів НК від умов проведення процесу формування. У випадку хемічного щавлення властивості сформованих нанокристалічних плівок залежать від концентрації щавника та часу щавлення. Зміна концентрації щавника призводить до появи процесів полірування чи тривалого неоднорідного формування нанокристалічної плівки. Тому в даній роботі про-



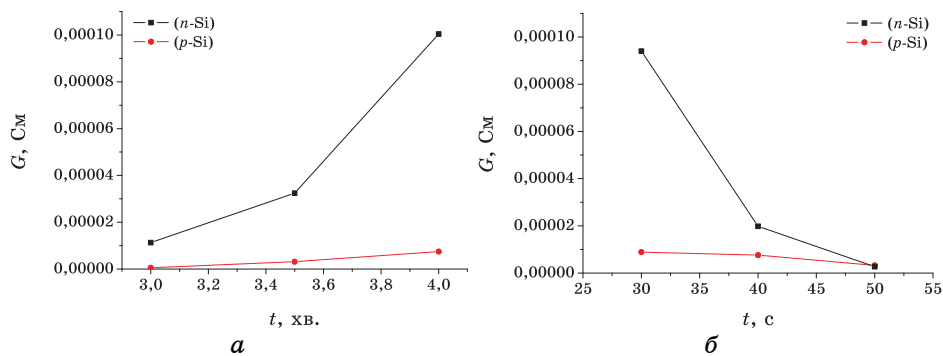
**Рис. 2.** РЕМ-зображення текстурованої поверхні кремнію (а) і НК, сформованого на ній за час щавлення 3 хв. (б), 10 хв. (в); щавник 4HF: HNO<sub>3</sub>:xH<sub>2</sub>O.

ведені дослідження властивостей *nc*-Si від тривалості щавлення з метою з'ясування закономірностей впливу часу формування плівок *nc*-Si на структуру, хемічний склад і фотоелектричні властивості.

Різноманітний характер формування нанокристалічного кремнію на текстурованій поверхні в залежності від складу щавника і часу оброблення ілюструють зображення поверхні, одержані методом РЕМ. (рис. 2, 3).



**Рис. 3.** РЕМ-зображення поверхні нанокристалічного кремнію сформованого на текстурі в щавнику 100 мл HF + 2 г NaNO<sub>2</sub> + *x*H<sub>2</sub>O.



**Рис. 4.** Залежність провідності від часу щавлення у щавнику 4HF:HNO<sub>3</sub>:*x*H<sub>2</sub>O (а) та 100 мл HF + 2 г NaNO<sub>2</sub> + *x*H<sub>2</sub>O (б) для *n*- та *p*-Si.

### 3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО КРЕМНІЮ

З ростом часу щавлення на поверхні збільшується кількість нанорозмірних агрегатів з високим питомим опором, який призводить до зростання загального опору структури наноструктурований кремній-кремній (рис. 4, а), проте у випадку невеликого часу щавлення (за умови використання більш агресивних щавників) опір структури навпаки зростає за рахунок адсорбованих поверхнею йонів кисню. На рисунку 4 показані залежності провідності структури *nc*-Si/Si від часу щавлення, щавника та типу основи.

Час щавлення також впливає на розмір нанокристалітів кремнію, що призводить до зміни спектру вбирання та коефіцієнту відбивання шарів наноструктурованого кремнію, і, як наслідок, до зміни fotocутливості (рис. 5, 6).

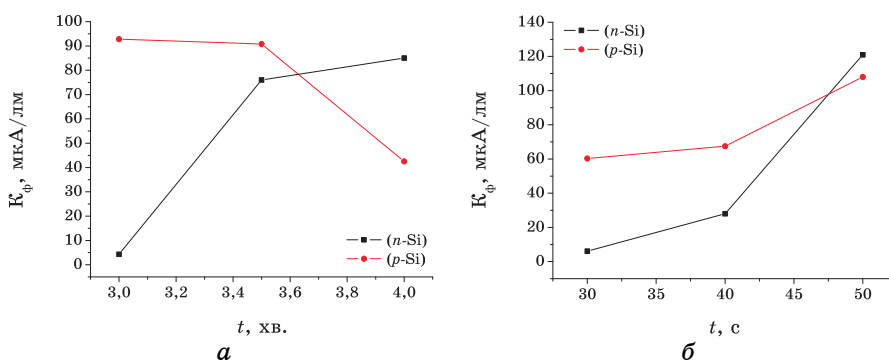


Рис. 5. Залежність коефіцієнту fotocутливості  $K_{ph}$  від часу щавлення у щавнику  $4\text{HF}:\text{HNO}_3:x\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $100\text{ мл HF} + 2\text{ г NaNO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  (б).

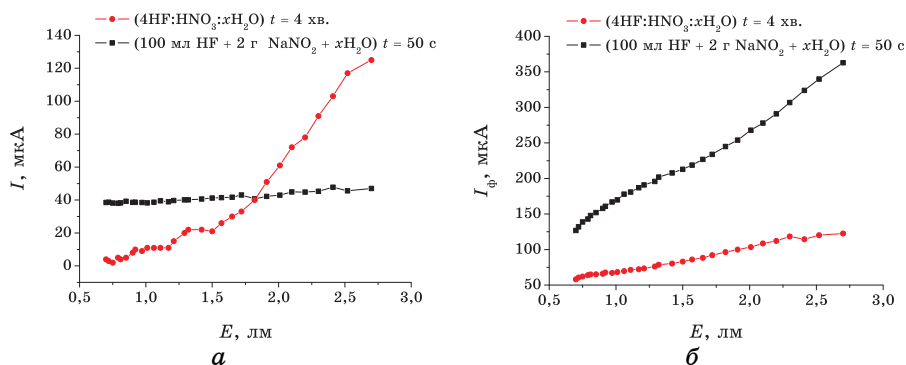


Рис. 6. Люмен-амперні характеристики структур *por*-Si/Si при використанні різних щавників та основ  $n$ -Si (а) та  $p$ -Si (б).

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що першою стадією утворення нанокристалічного кремнію є виникнення поверхневих неоднорідностей квантово-розмірного масштабу з подальшим поглибленням і розгалуженням пор. Осідання вторинного кремнію на стінках пор відбувається у вигляді окремих розрізнених агрегатів, що дозволяє утворюватися мілким боковим відгалуженням пор.

Застосування методи РЕМ показало, що структура поверхні нанокристалічного кремнію, одержаного методом хемічного щавлення, визначається складом, концентрацією щавника та часом щавлення, і станом вихідної поверхні монокристалічного кремнію.

Визначено, що провідність плівок нанокристалічного кремнію залежить від розміру кристалітів та кількості адсорбованих йонів кисню. При використанні щавника  $100 \text{ мл HF} + 2 \text{ г NaNO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  відбувається швидке утворення глибокого шару нанокристалічного кремнію, що призводить до підвищення інтенсивності фотолюмінесценції та високих значень fotocутливості.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. I. Luchenko, M. M. Melnichenko, K. V. Svezhentsova, and O. M. Shmyryeva *Proc. of SPIE*, **6327**, No. 16: 1 (2006).
2. В. М. Коваль, А. Н. Шмырева, *Радиотехника*, **145**: 57 (2006).
3. N. F. Starodub, V. G. Melnik, and O. M. Shmyryeva, *Proc. of the 36th International Conference on Environmental Systems (Norfolk, USA, 2006)*, p. 2210.
4. N. F. Starodub, V. G. Melnik, and O. M. Shmyryeva, *Proc. of the 36th International Conference on Environmental Systems (Norfolk, USA, 2006)*, p. 2210.
5. D. R. Turner, *Electrochemistry of Semiconductors* (Ed. P. J. Holmes) (New York: Academic: 1961).
6. А. А. Айвазов, В. В. Мушниченко, *Обзоры по электронной технике, Сер. 6: Материалы*, № 6: 44 (1989).
5. В. М. Коваль, А. Н. Шмырева, *Радиотехника*, **145**: 57 (2006).
7. А. Н. Шмырева, Н. Н. Мельниченко, *Електроніка і зв'язь* (2006), ч. 1, с. 17.
8. О. М. Шмирева, П. С. Смертенко, В. В. Наумов, М. М. Мельниченко, *Фотоприймач ультрафіолетового діапазону* (Пат. 6117 Україна, МКИ H01 L 51/30/ — № 20040907889. Заявл. 28.09.2004. Опубл. 15.04.2005. Бюл. № 4).
9. О. М. Шмирева, М. М. Мельниченко, *Спосіб виготовлення сонячного елемента* (Пат. 22241 Україна, МКИ H01L31/18/ — № u200608000. Заявл. 17.07.1006. Опубл. 25.04.2007. Бюл. № 5).