

УДК 538.911, 538.958

МОДИФИКАЦИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ СЛОЯХ С ГРАДИЕНТНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Г. К. Мусабек^{1,2}, Д. Ермухамед¹, З. А. Сулейменова¹, Р. Б. Асилбаева³,
В. А. Сиваков⁴, И. Н. Завестовская^{2,5}, В. Ю. Тимошенко^{2,5,6}

Обнаружено сильное изменение спектров эффективного коэффициента отражения наноструктурированных слоев пористого кремния, полученных при различных временах металл-стимулированного химического травления. Измеренные низкие значения коэффициента отражения света на уровне 5–10% в спектральном диапазоне 200–400 нм, объясняются сильным упругим рассеянием света в сочетании с поглощением в кремниевых наноструктурах, в то время как рост коэффициента отражения в области 500–1800 нм, который визуализируется как появление “белого” слоя, связывается с рассеянием Ми в кремниевых наноструктурах с градиентной пористостью в условиях слабого оптического поглощения. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения потенциального применения “черного” и “белого” нанокремния в фотонике и сенсорике.

Ключевые слова: отражение света, рассеяние света, фотоника, пористый кремний, нанокристаллы.

¹ Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, физико-технический факультет, 050040 Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

² НИЯУ “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31; e-mail: inzavestovskaya@mephi.ru.

³ Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, 130003 Казахстан, Актау.

⁴ Leibniz Institute of Photonic Technology, Albert-Einstein-Str. 9, 07745 Jena, Germany.

⁵ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

⁶ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.

Введение. В последние годы активно развиваются методы получения наноструктур на основе химически чистого кремния (Si) [1–3] для применений в фотонике [2], фотоэлектрических устройствах [4, 5], накопителях энергии [6], биофотонике [3, 7] и биосенсорике [8]. Метод металл-стимулированного химического травления (МСХТ) монокристаллических пластин кремния (с-Si), который основан на стимулированном наночастицами металлов, как правило, серебра, селективном растворении кремния в растворах плавиковой кислоты, позволяет получать кремниевые наноструктуры с различной морфологией и заданными оптоэлектронными свойствами [9]. С одной стороны, варьируя условия травления и параметры исходной подложки с-Si в процессе МСХТ, можно добиться хорошего контроля морфологии кремниевых наноструктур [9–11]. С другой стороны, несмотря на многочисленные исследования, посвященные оптическим свойствам наноструктур, получаемых методом МСХТ [9, 12], остается ряд вопросов, связанных с влиянием пористости и сложной морфологии, проявляющей фрактальную размерность [13], на отражение и поглощение света. Целью настоящей работы является изучение влияния градиента пористости наноструктурированных слоев, получаемых методом МСХТ, на их оптические свойства в ультрафиолетовом (УФ), видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра.

Объекты и методика исследований. Слои наноструктурированного пористого кремния (PSi) были получены двухступенчатым методом МСХТ с использованием в качестве катализатора наночастиц серебра [9]. В качестве подложек брались пластины с-Si с кристаллографической ориентацией (100), оптической полировкой поверхности, *p*-типом проводимости и удельным сопротивлением 1–10 Ом·см, а в качестве травящего раствора – смесь водного раствора плавиковой кислоты (5 моль/л) и перекиси водорода (33%) в объемном соотношении 8:1. Для получения слоев PSi различной толщины время травления варьировалось от 1 мин до 10 ч. Остаточные наночастицы серебра удалялись выдержкой полученных слоев в концентрированной азотной кислоте в течение 15 мин, после чего они промывались и высушивались на воздухе. Полученные образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ULTRA 55 FE-SEM (Carl Zeiss). Спектры полного (одновременно диффузного и зеркального) отражения измерялись в оптическом диапазоне от 200 до 1800 нм на спектрофотометре V-770 (Jasco) с 60-мм интегрирующей сферой ISN-923. Оптические измерения проводились при комнатной температуре на воздухе.

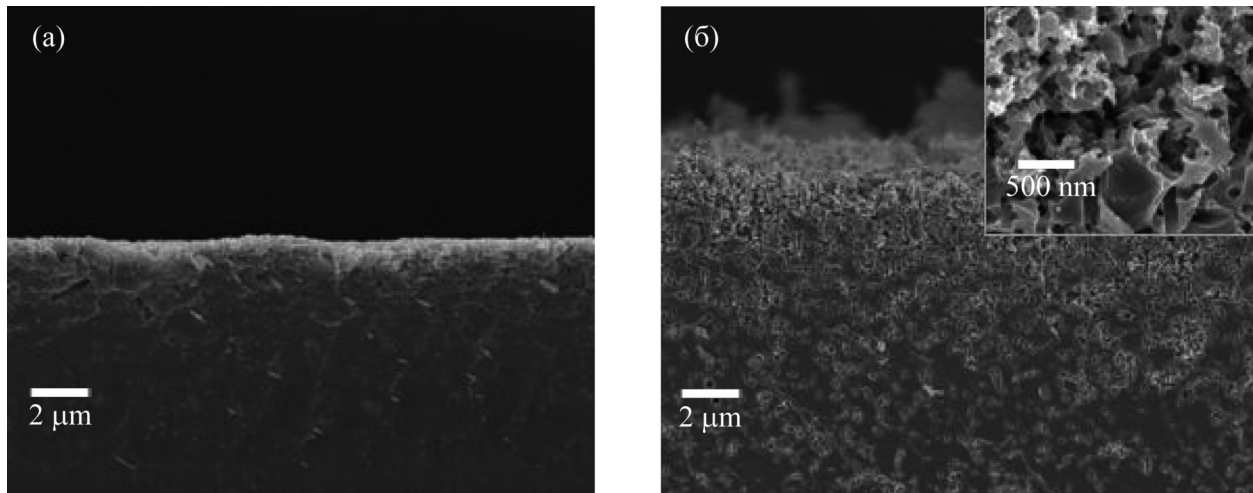


Рис. 1: Изображения СЭМ поперечного сечения слоев PSi, полученных методом МСХТ при времени формирования: (а) 60 мин и (б) 600 мин. На вставке рисунка (б) показано увеличенное изображение поверхности слоя PSi.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены типичные СЭМ-изображения поперечного сечения слоев PSi, выращенных при разных временах травления. Образцы имели мезопористую структуру с градиентной пористостью, то есть верхний слой является более пористым, а число пор уменьшается по направлению к подложке. Толщина слоев PSi оценивалась из изображений СЭМ. Зависимость толщины слоя PSi от длительности формирования демонстрирует сублинейную зависимость с тенденцией к насыщению на временах более 10 мин. Уменьшение скорости роста слоя PSi со временем можно объяснить замедлением диффузии ионов в формируемой пористой структуре [9].

На рис. 2(а) показаны спектры полного отражения света для образцов, полученных при разных временах МСХТ. Видно, что имеет место низкий (5–10%) коэффициент отражения в УФ-области и рост отражения области ближнего ИК, при этом эффект сильно зависит от толщины слоя. Образцы PSi слоев, сформированных в течение времени от 1 до 10 мин, демонстрируют коэффициент отражения ниже 5% в УФ-области спектра. Это может быть объяснено частичной локализацией света из-за его сильного упругого рассеяния, сопровождающегося поглощением в нанокристаллах Si [15]. Для образцов PSi толщиной более 20 мкм наблюдаемое в спектральной области выше 1 мкм рассеяние света соответствует слабому поглощению, и по-видимому, является причиной высокого коэффициента полного отражения до 90%. Стоит отметить, что тонкие слои PSi выглядели подобно так называемому “черному кремнию”, в то время как образцы

с толщиной более 10 мкм имели светлый оттенок (см. рис. 2(б)). Переход от “черной” к “белой” поверхности наблюдался при толщине слоя PSi свыше 20 мкм.

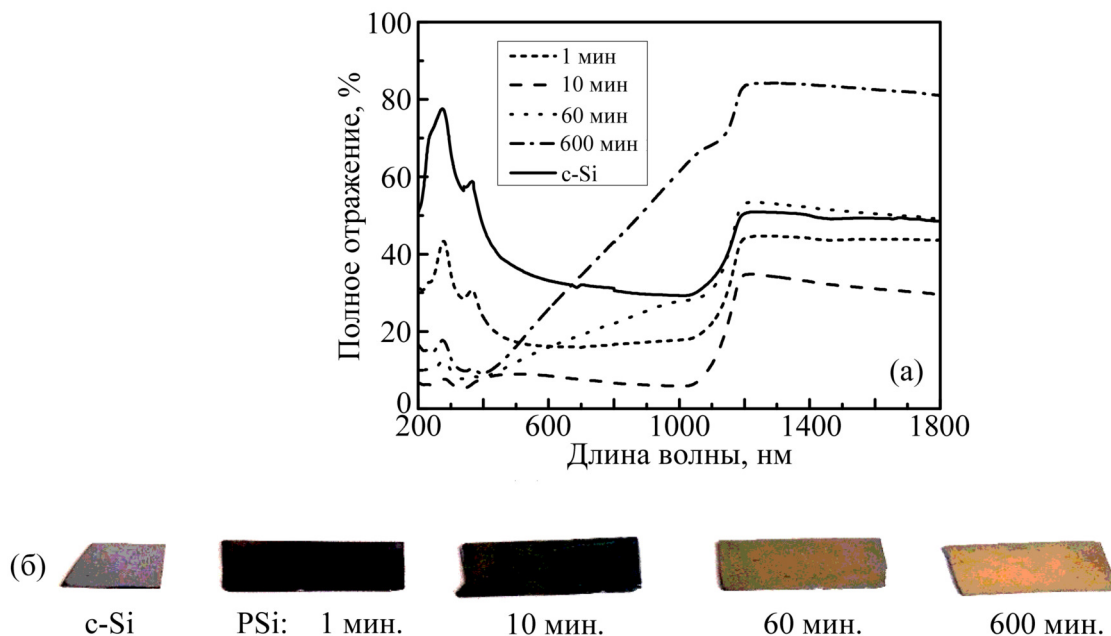


Рис. 2: (а) Спектры полного (зеркального и диффузного) отражения слоев PSi при разных временах МСХТ и, для сравнения, подложки c-Si и (б) цифровые изображения образцов исходной пластины c-Si и поверхности слоев PSi, полученных при временах МСХТ (слева направо) от 1 до 600 мин.

Как видно из рис. 2(а), для слоев PSi, сформированных в течение 60 мин и более, наблюдается рост коэффициента отражения в диапазоне 500–1200 нм. Эту особенность можно отнести к рассеянию Ми в наноструктурах Si с размерами, сопоставимыми с длиной волны света [16]. При увеличении толщины слоя PSi растет число центров рассеяния в виде нанокристаллических участков кремния с размерами от 100 до 500 нм (см. вставку на рис. 1(б)), что приводит к усилению рассеяния Ми назад [17]. Это объясняет увеличение отражения в видимой и ближней ИК-областях спектра (см. рис. 2(а)), а также визуально обнаруживается как появление “белого” слоя (см. рис. 2(б)).

Трансформация оптических свойств PSi от “черного” к “белому” кремнию также видна из зависимостей коэффициента полного отражения при наличии сильного, среднего и слабого поглощения, а именно для длин волн 400, 700 и 1500 нм, соответственно, (см. рис. 3(а)). Хотя полное отражение в УФ-спектральном диапазоне существенно не изменяется, его значение для длины волны 1500 нм постепенно увеличивается до 80%

с увеличением времени МСХТ. Это указывает на появление большого числа рассеивателей света со средними размерами более 100 нм [17].

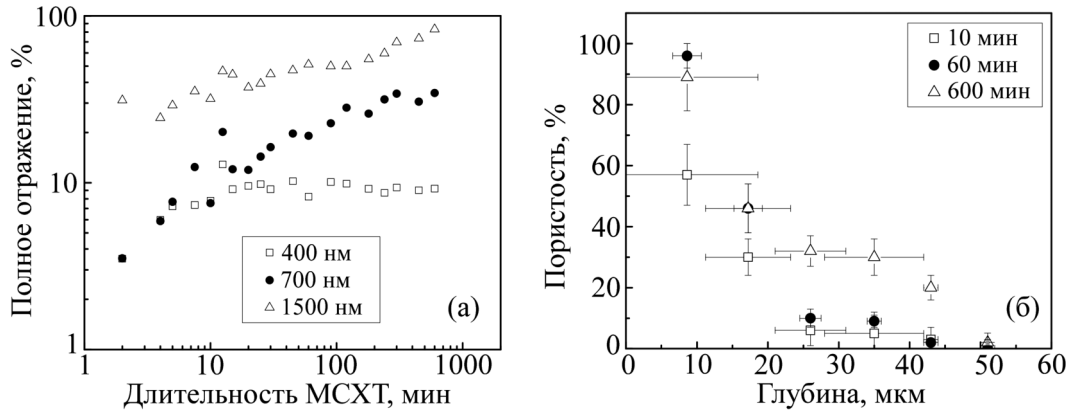


Рис. 3: (а) Зависимости от времени формирования слоев PSi их коэффициентов полного отражения, измеренных на длинах волн 400 (квадраты), 700 (кружки) и 1500 (треугольники) нм, а также (б) профили пористости по глубине слоя, полученные из анализа соответствующих изображений СЭМ.

Для выяснения роли морфологии слоев PSi в изменении их оптических свойств был проведен цифровой анализ соответствующих изображений СЭМ с использованием подхода, предложенного в работе [13]. В частности, СЭМ-изображения были преобразованы в “черно-белый” цифровой формат, что позволило оценить пористость в соответствии со следующим выражением:

$$P = Nb / (Nb + Nw), \quad (1)$$

где Nb и Nw – количество черных (поры) и белых (нанокристаллы кремния) пикселей.

Из проведённого анализа с использования соотношения (1) следует, что с ростом времени формирования пористость верхнего слоя образцов значительно увеличивается (см. рис. 3(б)), что указывает на процессы дополнительного растворения нанокристаллов кремния во время роста слоев PSi [12].

Для оценки градиента пористости исследуемых образцов был проведен анализ соответствующих изображений СЭМ поперечного сечения слоев PSi . Для этого изображения разделялись на полосы шириной 2–5 мкм от поверхности к границе раздела с подложкой $c-Si$, которые обрабатывались с помощью соотношения (1). Цифровой анализ изображений показывает уменьшение пористости с максимального значения около 80–90% в верхней части слоев до минимального на границах $PSi/c-Si$, как показано на

рис. 3(б). В частности, пористость слоя PSi, полученного при МСХТ в течение 600 мин, спадает с 90% на поверхности до 20% на глубине 45 мкм.

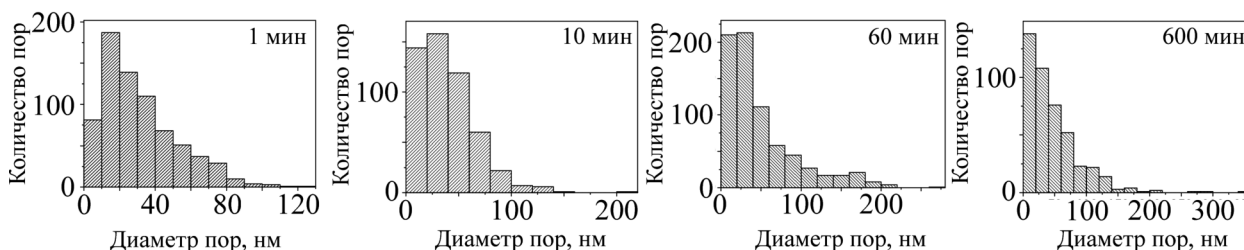


Рис. 4: Распределение пор по размерам, полученное из анализа СЭМ-изображений поверхности слоев PSi, выращенных при разных временах МСХТ.

Для определения диаметров пор и их распределения по размерам также был применен цифровой анализ изображений СЭМ поверхности слоев PSi с помощью программного пакета Image J. На рис. 4 показаны диаграммы распределения пор по размерам для верхних слоев образцов PSi. В случае образцов, сформированных за относительно короткие времена МСХТ (1–10 мин) наблюдается образование более мелких пор с диаметрами в среднем 20–30 нм. Однако формирование слоев в течение более длительного времени (от 1 до 10 ч) приводит к образованию более крупных пор диаметром 50–60 нм. Среднее количество пор уменьшалось с увеличением толщины слоев PSi вследствие растворения Si и образования макропор. Увеличение размера пор во время травления можно объяснить, растворением стенок Si между первичными порами, вызванное повторным осаждением наночастиц серебра из травящего раствора [18].

Полученные результаты указывают на простой способ модификации фотонных свойств кремниевых наноструктур в широком диапазоне, который может быть полезен для различных применений. Так “черный” кремний, получаемый металл-стимулированным химическим травлением кремния, может быть использован для увеличения эффективности кремниевых солнечных элементов [5, 19]. Отметим, что минимальные значения коэффициента отражения в видимой и ближней ИК-областях спектра для полученных в нашей работе образцов несколько превышают аналогичные значения для “черного кремния”, формируемого при помощи наноструктурирования кремниевых поверхностей пико- и фемтосекундным излучением в атмосфере фторида серы, разрабатываемого в группе Э. Мазура (см., напр., [20]). В то же время, используемая в нашей работе процедура металл-стимулированного химического травления при выборе соответствующих параметров процесса также может давать крайне низкие (менее

5%) значения коэффициента отражения в обсуждаемом спектральном диапазоне [7]. Кроме того, в сравнении с методом лазерного формирования “черного кремния” [20], метод МСХТ является более простым, относительно дешевым, позволяет обрабатывать одновременно всю поверхность пластин c-Si любого диаметра и не приводит к загрязнению примесью серы или другими веществами получаемых наноструктурированных кремниевых слоев [9]. Более того, как следует из представленных выше результатов, данный метод также позволяет получать “белый кремний”, который можно рекомендовать в качестве матрицы для лазерной генерации в условиях сильного рассеяния (так называемый “random lasing” [21]). Также “белый кремний” может быть полезен для применений в сенсорике при оптической диагностике активных молекул, адсорбция которых на поверхности вызывает изменения концентрации свободных носителей заряда в нанокристаллах [22]. Поглощение света свободными носителями заряда будет увеличивать потери при многократном рассеянии света, что будет уменьшать коэффициент диффузного отражения нанокремниевых слоев.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют, что низкий коэффициент отражения для тонких слоев пористого кремния, формируемых металл-стимулированных химическим травлением пластин монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты, можно объяснить сильным рассеянием света, сопровождающимся эффективным поглощением в кремниевых наноструктурах. В то же время, повышенное полное отражение в видимой и ИК-области спектра объясняется рассеянием света в кремниевых наноструктурах с градиентной пористостью в условиях слабого поглощения света.

Авторы благодарят проф. З. Ж. Жанабаева и проф. Ж. Утегулова за полезные обсуждения. Работа была поддержана проектами Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP05133366) и Министерства науки и высшего образования РФ (госзадания № 16.2969.2017/4.6 и № 16.7917.2017/8.9).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. A. Ischenko, G. V. Fetisov, and L. A. Aslalnov, *Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control* (CRC Press, USA, 2014).
- [2] D. Thomson, A. Zilkie, J. E. Bowers, et al., *J. Optics* **18**, 07300 (2016).
- [3] V. Yu. Timoshenko, *Phys. Sci. & Technol.* **4**, 59 (2017).
- [4] S. Wipperman, Y. He, M. Voros, and G. Galli, *Appl. Phys. Rev.* **3**, 040807 (2016).

- [5] H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, et al., *Nature Nanotech.* **10**, 624 (2015).
- [6] J.-K. Yoo, J. Kim, H. Lee, et al., *Nanotechnol.* **24**, 424008 (2013).
- [7] L. A. Osminkina, V. Sivakov, G. A. Mysov, et al., *J. Biophotonics* **5**, 529 (2014).
- [8] S. Dhanekar and S. Jain, *Biosens. & Bioelectr.* **41**, 54 (2013).
- [9] Zh. Huang, N. Geyer, P. Werner, et al., *Adv. Mater.* **23**, 285 (2011).
- [10] M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 4444 (2008).
- [11] H. Han, Zh. Huang, and W. Lee, *Nano Today* **9**, 271 (2014).
- [12] A. Ghafarinazari, M. Mozafari, and J. Alloys, *Compounds* **616**, 442 (2014).
- [13] B. Fazio, P. Artoni, M. A. Iati, et al., *Light: Sci. & Appl.* **5**, e16062 (2016).
- [14] X. Li and P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2572 (2000).
- [15] L. A. Osminkina, K. A. Gonchar, V. S. Marshov, et al., *Nanosc. Res. Lett.* **7**, 524 (2012).
- [16] G. Brönstrup, F. Garwe, A. Csaki, et al., *Phys. Rev. B* **84**, 125432 (2011).
- [17] Sh. Kato, Y. Kurokawa, Y. Watanabe, et al., *Nanosc. Res. Lett.* **8**, 216 (2013).
- [18] L. U. Vinzons, L. Shu, S. Yip, et al., *Nanosc. Res. Lett.* **12**, 385 (2017).
- [19] G. K. Mussabek, V. Yu. Timoshenko, K. K. Dikhanbayev, et al., *Rec. Contr. Phys.* **45**, 14 (2013).
- [20] B. Franta, E. Mazur, and S. K. Sundaram, *Int. Mat. Rev.* **63**, 227 (2018).
- [21] E. Gross, D. Kovalev, N. Kuenzner, et al., *Proc. SPIE* **5222**, 67 (2003).
- [22] V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, et al., *Phys. Rev. B* **64**, 085314 (2001).

Поступила в редакцию 24 июля 2019 г.

После доработки 4 октября 2019 г.

Принята к публикации 10 октября 2019 г.