

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛСТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

Н. Н. Мельник<sup>1</sup>, В. В. Трегулов<sup>2</sup>, Н. Б. Рыбин<sup>3</sup>, Н. В. Рыбина<sup>3</sup>,  
А. И. Иванов<sup>2</sup>

*Методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована приповерхностная область пленки пористого кремния, содержащая частицы серебра. Пленка пористого кремния сформирована металлстимулированным травлением монокристаллической кремниевой подложки. Установлено, что характер распределения серебряных частиц определяется морфологией пористого слоя. Формирование частиц серебра химическим осаждением приводит к некоторому сглаживанию рельефа поверхности пленки por-Si. При этом структура кремниевых кристаллитов существенно не изменяется.*

**Ключевые слова:** пористый кремний, металлстимулированное травление, поверхность, комбинационное рассеяние света.

Одной из наиболее актуальных областей применения пленок пористого кремния (por-Si) являются антиотражающие покрытия кремниевых фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, способствующие существенному повышению их эффективности [1]. Причем, наиболее часто используются пленки por-Si, полученные электрохимическим или химическим окрашивающим травлением [1]. В то же время, при-

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46; e-mail: trww@yandex.ru.

<sup>3</sup> Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Россия, Рязань, ул. Гагарина, 59/1; e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru.

менение металлстимулированного травления позволяет формировать пленки  $\text{por-Si}$  с существенно более низкой отражательной способностью по сравнению с указанными методами [2]. В работе [3] показано, что формирование металлических частиц на поверхности пленки  $\text{por-Si}$  позволяет управлять характером спектра отражения. Кроме того, полупроводниковые структуры с металлическими частицами на фронтальной поверхности могут применяться для реализации эффекта усиления поверхностью комбинационного рассеяния света (SERS) [4], что актуально в целях повышения чувствительности современных методов молекулярного анализа. Указанные обстоятельства делают актуальным исследование полупроводниковых структур, содержащих пленки  $\text{por-Si}$ , сформированные металлстимулированным травлением, с металлическими частицами на фронтальной поверхности.

Основной задачей данной работы является исследование особенностей строения приповерхностной области пористой структуры, сформированной металлстимулированным травлением, содержащей частицы серебра.

При изготовлении образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины  $p$ -типа проводимости, легированные бором, с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100).

Для реализации процесса металлстимулированного травления сначала на поверхности кремниевых пластин формируются частицы серебра методом химического осаждения из раствора 0.01 М  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ; 4.8 М HF; 92%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (соотношение компонентов 1:0.1:0.3). Далее, кремниевые пластины с осажденными частицами Ag выдерживаются в течение 15 минут в растворе 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 4.8 М HF; 92%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (соотношение компонентов 1:0.5:0.25) и промываются в дистиллированной воде. В результате данного этапа образуется пленка  $\text{por-Si}$ . В такой пленке частицы Ag находятся на дне пор, но не на фронтальной поверхности. Далее частицы Ag должны быть удалены со дна пор. Для этого пластины промываются в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 30 минут. Затем пластины промываются дистиллированной водой и высушиваются в сушильном шкафу. В результате указанных действий был изготовлен образец № 1, содержащий пленку  $\text{por-Si}$  без частиц Ag. Далее, на одной из изготовленных таким образом пластин методом химического осаждения формировались металлические частицы Ag на поверхности слоя  $\text{por-Si}$ . При этом использовался раствор, применяемый на первом этапе технологического процесса. В результате был изготовлен образец № 2 с частицами Ag на поверхности слоя  $\text{por-Si}$ .

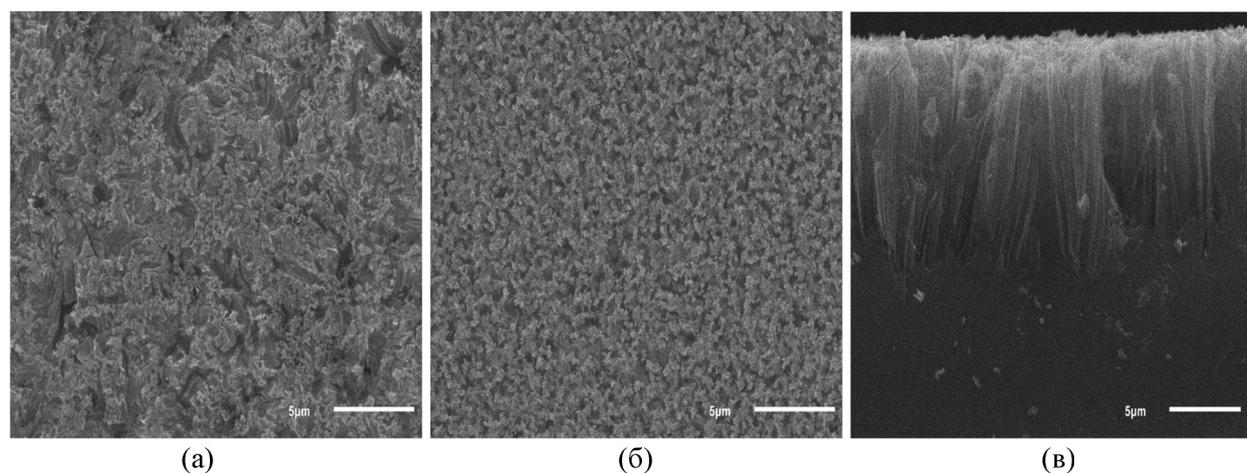


Рис. 1: Изображения поверхности образцов № 1 (а), № 2 (б) и поперечного скола образца № 2 (в), полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Особенности микроструктуры экспериментальных образцов № 1 и № 2 исследовались методом растровой электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6610 LV (JEOL, Япония). Изображения типичных фрагментов поверхности образцов № 1 и № 2, а также поперечного скола образца № 2, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показаны на рис. 1. С целью изучения характера распределения частиц Ag по фронтальной поверхности и поперечному сколу образца № 2 проводились исследования элементного состава с помощью энергодисперсионного анализатора, входящего в состав используемого электронного микроскопа.

Образец № 1 имеет шероховатую поверхность с большой эффективной площадью, образованную кремниевыми кристаллитами, и разделяющими их порами (рис. 1(а)). Частицы Ag находятся на внешней поверхности кремниевых кристаллитов образца № 2 (рис. 1(б)). Размер частиц Ag существенно меньше 1 мкм (рис. 1(б)). Наличие серебра на поверхности образца № 2 подтверждается исследованием элементного состава.

На изображении поперечного скола образца № 2 видно, что кремниевые кристаллиты представляют собой протяженные нитеобразные вертикально ориентированные структуры, граница раздела между монокристаллической подложкой и пористым слоем выражена достаточно четко (рис. 1(в)). Образец № 1 имеет аналогичное внутреннее строение. Толщина пористого слоя обоих образцов составляет 10 мкм. Исследование элементного состава пористого слоя образца № 2 в поперечном сечении показало, что частицы Ag сосредоточены на кремниевых кристаллитах вблизи внешней поверхности и проникают не глубже 3–4 мкм внутрь пор-Si по направлению к подложке. На границе

между пористым слоем и монокристаллической подложкой частицы Ag не обнаруживаются. Данная ситуация может быть объяснена тем, что процесс осаждения частиц Ag из раствора носит электрохимический характер [5]. В результате частицы Ag преимущественно осаждаются на остриях кремниевых кристаллитов, где напряженность электрического поля наиболее высока.

Для исследования особенностей морфологии поверхности образцов изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, подвергались анализу с помощью методов двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D DFA) и средней взаимной информации (СВИ) [6, 7]. Метод 2D DFA позволяет найти набор корреляционных векторов, имеющих размер  $d$ , которые характеризуют периоды гармонических составляющих в структуре. Метод СВИ позволяет получить распределение показателей взаимной информации, рассчитанной для каждой пары точек (высот поверхности). На основе этих данных были рассчитаны величины показателя степени упорядоченности структуры  $\Psi_{OR}$  и показателя информационной емкости структуры  $\Psi_{IC}$  (максимальная взаимная информация) [6, 7]. Для обработки использовались изображения фронтальной поверхности образцов № 1 и № 2, представленные на рис. 1((а),(б)). Полученные с помощью методов 2D DFA и СВИ информационно-корреляционные характеристики образцов № 1 и № 2 представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

*Информационно-корреляционные характеристики образцов*

№ образца	Корреляционные вектора и их размеры $d$ , мкм						$\Psi_{OR}$ , отн. ед.	$\Psi_{IC}$ , отн. ед.
	V1	V2	V3	V4	V5	V6		
1	0.3	0.7	1.0	1.3	1.8		0.031	0.650
2	0.3	0.6	0.9	1.3	1.8	2.8	0.029	0.641

В результате исследования морфологии образцов № 1 и № 2 методом 2D DFA было выявлено 6 корреляционных векторов  $V1-V6$  (табл. 1). Причем, значения размера  $d$  векторов  $V1-V5$  для образцов № 1 и № 2 практически совпадают. Это свидетельствует о схожести характера морфологии образцов № 1 и № 2.

Корреляционные вектора  $V1-V5$  для обоих образцов могут характеризовать расстояния между кристаллитами пленки  $\text{por-Si}$ , имеющими разные размеры. Наличие разброса размеров кремниевых кристаллитов характерно для пленок  $\text{por-Si}$ . Отдельные частицы Ag имеют существенно меньшие размеры по сравнению с кремниевыми

кристаллитами (рис. 1(а),(б)), поэтому даже на малых масштабах, соответствующих векторам  $V1$  и  $V2$  для образца № 2, их влияние не проявляется.

Наличие корреляционного вектора  $V6$  у образца № 2 и его отсутствие у образца № 1 (табл. 1) может быть связано с тем, что частицы Ag, осаждаясь на поверхности кремниевых кристаллитов, формируют островки (рис. 1(б)). В связи с этим, у образца № 2 появляется вектор  $V6$ , характеризующийся большим значением параметра  $d$  (2.8 мкм) по сравнению с предыдущим вектором  $V5$ . Таким образом, наиболее вероятно, что вектор  $V6$  характеризует расстояние между наиболее крупными островками частиц Ag на поверхности образца № 2.

Значения показателя степени упорядоченности структуры  $\Psi_{OR}$  и показателя информационной емкости структуры  $\Psi_{IC}$  для образцов № 1 и № 2 (табл. 1) характерны для структур со средней упорядоченностью и со средней информационной емкостью морфологии поверхности [7]. Это говорит о том, что в структуре поверхности исследованных образцов присутствует как гармоническая, так и хаотическая составляющие. Величины  $\Psi_{OR}$  для образцов № 1 и № 2 имеют близкие значения, в то же время  $\Psi_{IC}$  – заметно различаются (табл. 1). Данная ситуация может означать, что существенных различий морфологии поверхности у образцов № 1 и № 2 нет. Наличие частиц Ag на поверхности образца № 2 существенно не добавляет упорядоченности, поскольку их размеры малы по сравнению с исследуемой областью. Более низкое значение  $\Psi_{IC}$  для образца № 2 по сравнению с образцом № 1 (табл. 1) может быть связано с тем, что присутствие частиц Ag на поверхности *por-Si* несколько снижает разброс высот, приводя к сглаживанию поверхности.

Для уточнения особенностей микроструктуры приповерхностной области исследуемых образцов были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводились с помощью спектрометра U-1000 (Jobin Ivon), оборудованного приставкой для исследования микрообразцов. Возбуждение КРС осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 514.5 нм. Спектры КРС регистрировались в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца. Измеренные таким образом спектры КРС образцов № 1 и № 2, а также кремниевой монокристаллической пластины, используемой в качестве подложки, представлены на рис. 2.

Линия КРС первого порядка кремния  $521 \text{ см}^{-1}$  присутствует на спектрах образцов № 1 и № 2, а также монокристаллической подложки (рис. 2(а)). Положение данной линии для образцов № 1, № 2 и подложки совпадает. Уширение и сдвиг в сторону низких

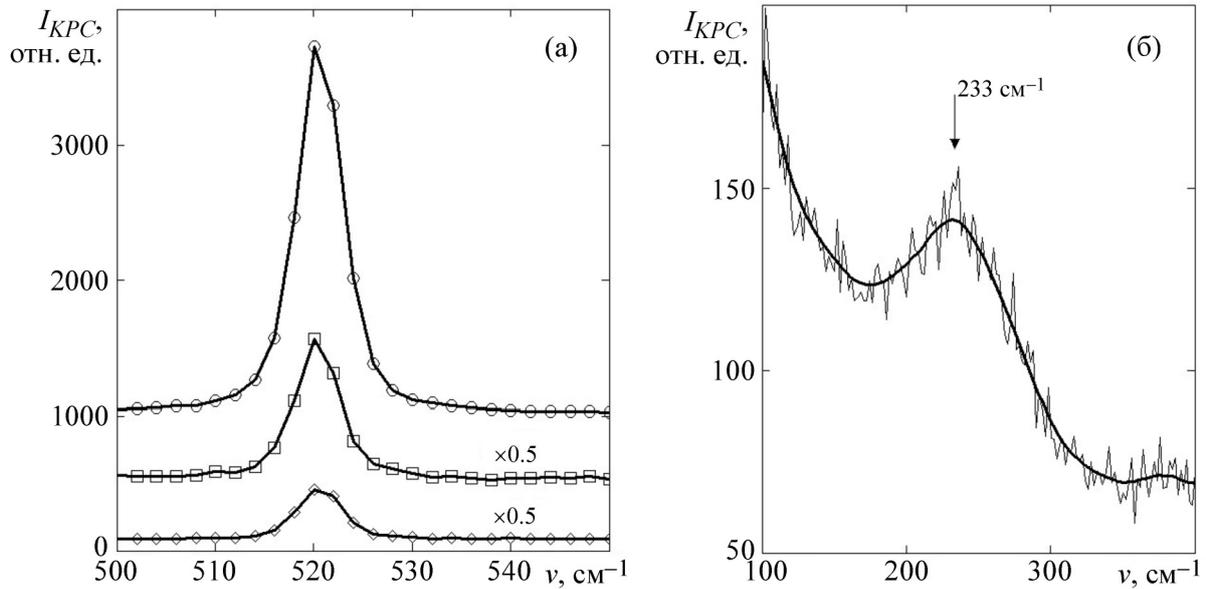


Рис. 2: Спектры КРС: (а) вблизи линии  $521 \text{ см}^{-1}$  для образцов № 1 ( $\circ$ ) и № 2 ( $\square$ ), а также кремниевой пластины, используемой в качестве подложки при их изготовлении ( $\diamond$ ); (б) вблизи линии  $233 \text{ см}^{-1}$  для образца № 2.

частот линии  $521 \text{ см}^{-1}$  для образцов № 1, № 2 относительно подложки отсутствуют. Следовательно, формирование частиц Ag методом химического осаждения на поверхности  $\text{por-Si}$  не приводит к заметным изменениям структуры кремниевых кристаллитов: дисперсия их размеров не возрастает, и размерный эффект не проявляется.

Для образца № 1 по сравнению с подложкой интенсивность линии  $521 \text{ см}^{-1}$  существенно больше (в 15 раз) (рис. 2(а)). Это может объясняться эффектом обеднения носителями заряда приповерхностной области  $\text{por-Si}$ , в котором поглощается излучение, возбуждающее КРС. Подобное явление наблюдалось нами в  $\text{por-Si}$ , который был сформирован методом металлстимулированного травления на монокристаллическом кремнии  $n$ -типа проводимости [8]. Снижение интенсивности линии  $521 \text{ см}^{-1}$  для образца № 2 по сравнению с образцом № 1 (рис. 2(а)) может быть связано с поглощением излучения, возбуждающего КРС, в слое, содержащем Ag-частицы.

Также для образца № 2 наблюдается спектральная линия КРС  $233 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2(б)). Согласно [9] указанная линия характерна для структур, содержащих пленки Ag, и соответствует колебательной моде химической связи Ag–O. На спектре КРС образца № 1 эта линия отсутствует.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что морфология поверхности слоя частиц Ag определяется морфологией слоя пор-Si. Формирование частиц Ag методом химического осаждения на поверхности кристаллитов пленки пор-Si приводит к некоторому сглаживанию рельефа поверхности. В то же время, это не приводит к заметным измерениям структуры кремниевых кристаллитов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Tayyar Dzhafarov, Porous Silicon and Solar Cells. In: Handbook of Porous Silicon, (Springer International Publishing, Switzerland, editor Leigh Canham, 2014), p. 501–512. DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5\_95-1.
- [2] Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, R. Padmasuvarna, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy **71**, 40 (2016). doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.71.40.
- [3] R. Jarimaviciute-Zvalioniene, I. Prosycevas, Z. Kaminskiene, S. Lapinskas, ACTA PHYSICA POLONICA A **120**(5), 942 (2011).
- [4] H. V. Bandarenka, K. V. Girel, V. P. Bondarenko, et al., Nanoscale Research Letters **11**, 262, 1 (2016). DOI: 10.1186/s11671-016-1473-y.
- [5] Xiaogang Liu, Paul R. Coxon, P. Marius, et al., Energy & Environmental Science **7**, 3223 (2014). DOI: 10.1039/c4ee01152j.
- [6] А. В. Алпатов, С. П. Вихров, Н. В. Вишняков и др., Физика и техника полупроводников **50**(1), 23 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063782616010048>.
- [7] С. П. Вихров, Н. В. Рыбина, Н. В. Бодягин и др., *Самоорганизующиеся структуры в электронике: монография* (ИП Жуков В.Ю., Рязань, 2017).
- [8] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Н. Б. Рыбин, А. И. Иванов, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(10), 39 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1068335619100063>.
- [9] A. R. Ansari, M. Imran, I. S. Yahia, et al., International Journal of Surface Science and Engineering **12**(1), 1 (2018). doi.org/10.1504/IJSURFSE.2018.090051.

Поступила в редакцию 11 июня 2020 г.

После доработки 19 ноября 2020 г.

Принята к публикации 20 ноября 2020 г.