

УДК 538.958:535.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ С АНТИОТРАЖАЮЩЕЙ ПЛЕНКОЙ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И n^+ - p -ПЕРЕХОДОМ

Н. Н. Мельник¹, В. Л. Федоров¹, В. В. Трегулов²

С помощью методов измерения спектров фототока и комбинационного рассеяния света исследована микроструктура приповерхностной области кремниевого фотоэлектрического преобразователя с n^+ - p -переходом и антиотражающей пленкой пористого кремния. Причем n^+ - p -переход был сформирован термической диффузией фосфора из пористой пленки. Установлено, что высокотемпературная термообработка при диффузии приводит к укрупнению кремниевых кристаллитов и снижению концентрации дефектов в пленке пористого кремния. Отмечается, что n^+ - p -переход формируется внутри наиболее крупных кремниевых кристаллитов пленки пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, p - n -переход, диффузия, комбинационное рассеяние света, фототок.

Пленки пористого кремния (por-Si) перспективны для применения в качестве антиотражающего покрытия фронтальной поверхности фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе монокристаллического кремния с p - n -переходом. В настоящее время наиболее популярный способ изготовления такого фотоэлектрического преобразователя заключается в формировании p - n -перехода с помощью термической диффузии и последующем росте пленки por-Si на фронтальной поверхности [1]. Здесь существует опасность повреждения p - n -перехода растущей пленкой por-Si, что приведет

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

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

к снижению эффективности преобразования солнечной энергии. Для устранения данной проблемы был предложен новый способ изготовления ФЭП с p - n -переходом и антиотражающей пленкой por-Si [2]. Он состоит из двух технологических этапов. Первый этап заключается в выращивании на поверхности кремниевой пластины p -типа проводимости пленки por-Si с примесью фосфора (диффузанта). На втором этапе с помощью термической диффузии фосфора из пленки por-Si формируется n^+ - p -переход [2].

В работе [3] изучались особенности процессов токопрохождения в рассматриваемой полупроводниковой структуре, и было установлено, что измеренные вольт-амперные характеристики характерны для диодных структур с p - n -переходом. В то же время на вольт-амперные характеристики существенное влияние оказывают ловушки носителей заряда. Также в [3] методом вторично-ионной масс-спектрометрии было показано, что формируется n^+ - p -переход с глубиной залегания ~ 0.2 мкм от фронтальной поверхности полупроводниковой структуры. В связи с тем, что n^+ - p -переход имеет малую глубину залегания и может находиться непосредственно внутри пленки por-Si , актуальной проблемой является исследование особенностей микроструктуры приповерхностной области. Именно эта проблема затронута в данной работе.

В работе использовались методы исследования спектров фототока и комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры фототока измерялись при температуре образца 300 К с помощью экспериментальной установки на основе монохроматора УМ-2, селективного вольтметра ВЗ-38 с преобразователем ток–напряжение и обтюлятора с частотой вращения диска 7 Нз. Освещение исследуемой структуры производилось со стороны пленки por-Si , вдоль нормали к фронтальной поверхности. Для измерения спектров КРС использовался спектрометр U-1000 (Jobin Ivon), оборудованный приставкой для исследования микрообразцов. Возбуждение образца осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм.

Технологический процесс изготовления экспериментальных образцов состоял из двух этапов. В качестве подложки использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Первый этап заключался в формировании пленки por-Si с примесью фосфора (диффузанта). Пленка por-Si выращивалась методом анодного электрохимического травления кремниевой пластины в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/см² в течение 10 минут. При этом применялся электролит, состоящий из HF, C₂H₅OH и H₃PO₄ (соотношение компонентов 1:1:1). В качестве катода использо-

вался спектрально-чистый графит. После роста пленки rog-Si образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались в сушильном шкафу.

На втором этапе с помощью термической диффузии фосфора из rog-Si формировался p - n -переход. Диффузия проводилась в одну стадию в электрической печи при температуре 1100°C в течение 10 минут. После диффузии поверхностная область пленки rog-Si , подвергаясь окислению в ходе высокотемпературного воздействия, удалялась химическим травлением в водном растворе HF.

Для проведения электрических измерений формировались омические индиевые контакты к n - и p -областям на противоположных сторонах пластины.

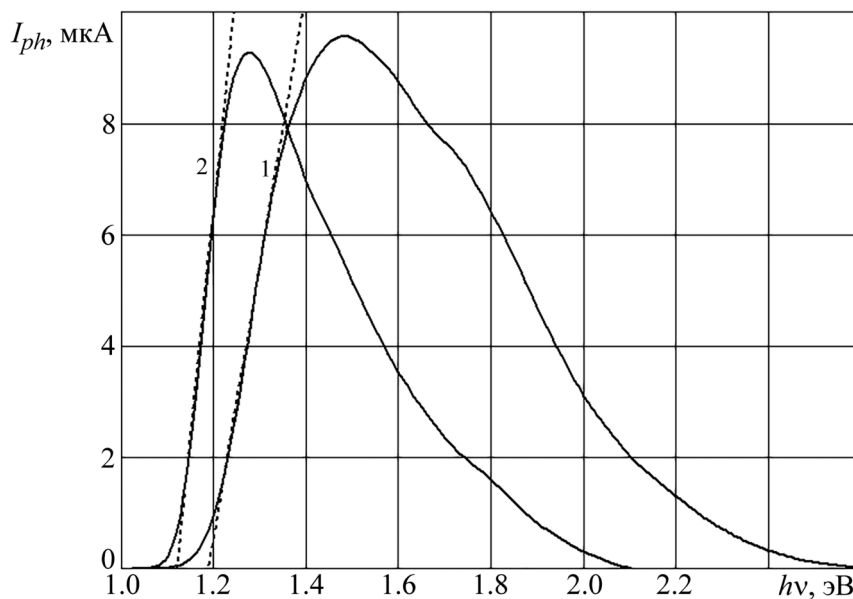


Рис. 1: Спектральная зависимость фототока структуры с n^+ - p -переходом, сформированной диффузией из пленки rog-Si (1), и традиционного диода с n^+ - p -переходом (2).

Спектр фототока (I_{ph}) исследуемой полупроводниковой структуры представлен на рис. 1 в виде кривой 1. Также для сравнения на рис. 1 (кривая 2) показан спектр I_{ph} диода с n^+ - p -переходом, изготовленного традиционным способом – термической диффузией фосфора из пленки диффузанта (спиртовой раствор H_3PO_4), предварительно нанесенной на монокристаллическую кремниевую подложку p -типа. Для обоих образцов использовались одинаковые подложки, измерения спектров фототока проводились в одинаковых условиях, образцы имели одинаковые геометрические размеры.

Для традиционного диода с n^+ - p -переходом значение ширины запрещенной зоны E_g материала базовой области, определенное по спаду зависимости $I_{ph} = f(h\nu)$ в низ-

коэнергетической области (рис. 1, кривая 2), составило 1.12 эВ. Это соответствует величине E_g для монокристаллического кремния [4]. Для структуры с n^+p -переходом, сформированным диффузией фосфора из пленки por-Si , значение E_g составило 1.19 эВ, что превышает данную величину для монокристаллического кремния.

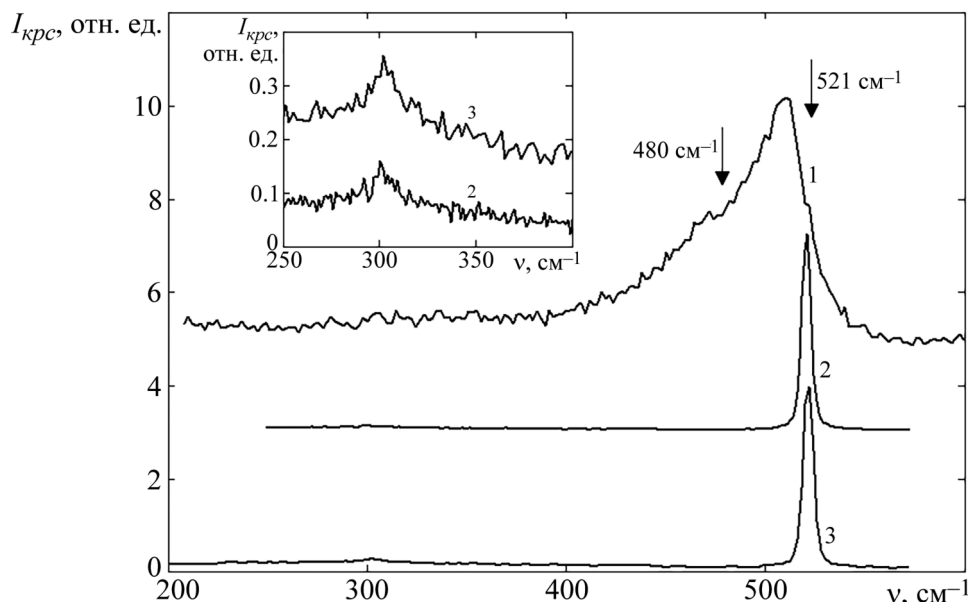


Рис. 2: Спектры КРС пленки por-Si после изготовления (1), после проведения диффузии (2), исходной монокристаллической кремниевой подложки (3). На вставке показаны фрагменты спектров 2 и 3 вблизи линии 300 см^{-1} .

На рис. 2 представлены спектры КРС экспериментальных образцов, измеренные непосредственно после выращивания пленки por-Si (рис. 2, кривая 1) и после второго этапа технологического процесса (рис. 2, кривая 2). Также на рис. 2 (кривая 3) для сравнения показан спектр монокристаллического кремния, который использовался в качестве подложки при изготовлении исследуемых образцов. Спектры КРС, показанные на рис. 2, измерялись в стандартной геометрии “на отражение”, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца.

Спектральная линия КРС первого порядка кремния для пленки por-Si , непосредственно после выращивания (рис. 2, кривая 1), имеет значительное уширение и заметный сдвиг в низкочастотную область относительно частоты 521 см^{-1} по сравнению со спектром монокристаллического кремния. Это может быть объяснено эффектом пространственного ограничения фононов, который проявляется в ансамблях кремниевых кристаллитов размером в несколько нанометров [5, 6]. Также в рассматриваемом спек-

тре КРС присутствует широкая полоса в области 480 см^{-1} , связанная с наличием аморфизированной фазы в пленке por-Si [5]. Средний диаметр кремниевых кристаллитов в пленке por-Si до проведения диффузионной термообработки, определенный по величине сдвига и уширению спектральной линии КРС первого порядка в соответствии с методикой, представленной в [6], составил 2.9 нм.

Воздействие высоких температур при диффузии приводит к резкому сужению линии первого порядка КРС и уменьшению сдвига относительно частоты 521 см^{-1} (рис. 2, кривая 2). Также из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2 следует, что после диффузии исчезает широкая спектральная полоса в области 480 см^{-1} , связанная с наличием аморфизированной фазы в пленке por-Si .

На спектре КРС образца после диффузии появляется спектральная линия 302 см^{-1} (вставка на рис. 2). Эта линия также присутствует в спектре монокристаллической кремниевой подложки (вставка на рис. 2) и не наблюдается в пленке por-Si непосредственно после выращивания. Спектральная линия КРС 302 см^{-1} по данным [7] обусловлена поперечным акустическим фоном второго порядка (2ТА) и характерна для монокристаллического кремния. Нарушения в кристаллической решетке кремния, вызываемые ионной имплантацией [7] и электрохимическим травлением, приводят к снижению интенсивности и исчезновению линии 302 см^{-1} в спектре КРС.

Для уточнения особенностей микроструктуры поверхностного слоя исследуемого образца, изготовленного двухстадийным технологическим процессом, проводилось измерение спектров КРС вблизи линии первого порядка (521 см^{-1}) с более высоким разрешением на поперечном сколе. Измеренный спектр КРС (рис. 3, кривая 1) асимметричен вследствие наложения линии 521 см^{-1} , обусловленной вкладом области монокристаллического кремния, и широкой линии в области более низких частот. Низкочастотная составляющая кривой 1 на рис. 3 связана с эффектом пространственного ограничения фононов в кремниевых кристаллитах нанометровых размеров [6].

Для исключения влияния линии 521 см^{-1} был измерен спектр КРС в середине поперечного скола монокристаллической подложки (рис. 3, кривая 2) и произведено его вычитание из контура спектральной линии приповерхностной области образца (рис. 3, кривая 1). Полученный в результате указанных действий спектр КРС представлен на рис. 3 в виде кривой 3. По величине сдвига в область низких частот и уширению указанной линии КРС, в соответствии с методикой, представленной в [6], был определен средний диаметр кремниевых кристаллитов, который составил 10.0 нм.

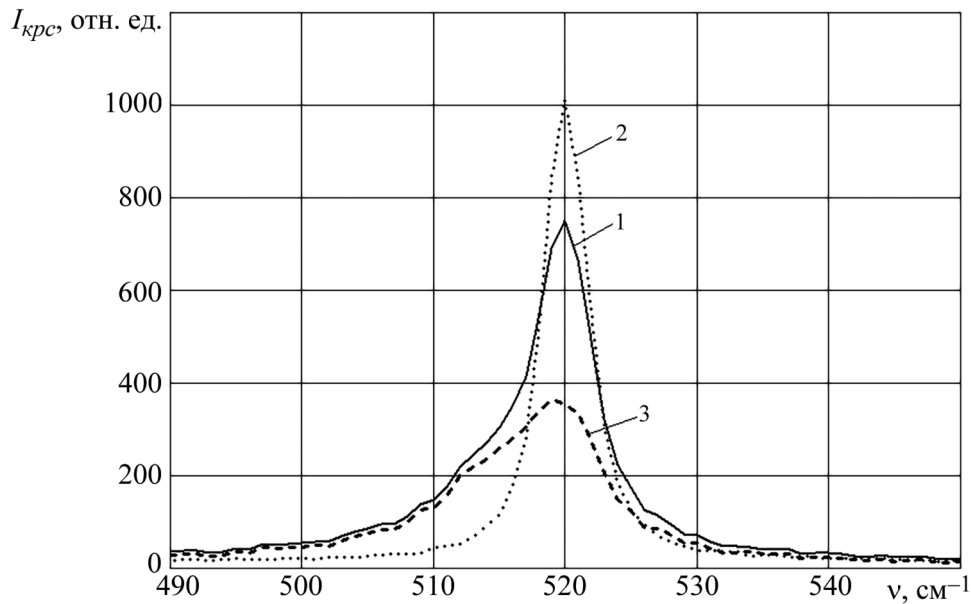


Рис. 3: Спектры КРС исследуемой полупроводниковой структуры, измеренные на поперечном сколе: 1 – приповерхностной области; 2 – середины монокристаллической подложки; 3 – разность спектров 1 и 2.

На основе представленных в данной работе результатов можно сделать следующие выводы. Как известно, при освещении p - n -перехода генерация электронно-дырочных пар происходит преимущественно в его базовой области [4], поэтому спад фототока в низкоэнергетической области спектра (рис. 1) определяет величину E_g материала базовой области. Так как значение E_g исследуемого образца (1.19 эВ) превышает указанную величину для монокристаллического кремния (1.12 эВ), можно заключить, что поглощение света, приводящее к генерации носителей заряда, осуществляется в кремниевых кристаллитах, составляющих пленку por-Si , имеющих нанометровые размеры. При этом проявляется квантово-размерный эффект, приводящий к увеличению E_g . Наличие кремниевых кристаллитов с нанометровыми размерами в приповерхностной области исследуемой структуры подтверждено методом КРС. Таким образом, при термической диффузии фосфора из пленки por-Si происходит формирование p - n -перехода внутри наиболее крупных кремниевых кристаллитов.

В результате действия высоких температур при диффузии фосфора микроструктура пленки por-Si претерпевает значительные изменения – исчезает аморфизированная фаза, и остаются только наиболее крупные кремниевые кристаллиты. Присутствие спектральной линии КРС 300 см^{-1} на спектре образца после диффузии может быть

связано со снижением концентрации структурных дефектов в пленке por-Si, происходящим при укрупнении размеров кремниевых кристаллитов. Похожая ситуация наблюдается в кремнии в ходе отжига дефектов, возникающих после ионной имплантации. По-видимому, в результате термообработки происходит частичная перекристаллизация пленки por-Si.

Полученные результаты будут полезны при создании оптических датчиков и фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Handbook of Porous Silicon*, Ed. by L. Canham (Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2014).
- [2] В. В. Трегулов, Н. Н. Мельник, Патент РФ на изобретение № 2662254 от 25.07.2018.
- [3] В. В. Трегулов, В. Г. Литвинов, А. В. Ермачихин, Известия вузов. Физика. **60**(9), 94 (2017).
- [4] С. М. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [5] W. J. Salcedo, F. R. Fernandez, J. C. Rubimc, Brazilian Journal of Physics **29**(4), 751 (1999).
- [6] M. Yang, D. Huang, P. Hao, J. Appl. Phys. **75**(1), 651 (1994).
- [7] V. Lavrentiev, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Vosecek, Phys. Status Solidi B **247**(8), 2022 (2010).

Поступила в редакцию 12 октября 2018 г.

После доработки 12 октября 2018 г.

Принята к публикации 25 декабря 2018 г.