

УДК 538.958:535.8

**ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ
ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ
С АНТИОТРАЖАЮЩЕЙ ПЛЕНКОЙ ПОРИСТОГО
КРЕМНИЯ И n^+ - p -ПЕРЕХОДОМ, СФОРМИРОВАННЫМ
С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², Н. Б. Рыбин³, В. А. Степанов²

Методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована микроструктура приповерхностной области кремниевого фотоэлектрического преобразователя с n^+ - p -переходом и антиотражающей пленкой пористого кремния. Формирование n^+ - p -перехода осуществлялось лазерным облучением поверхности пленки пористого кремния, содержащей примесь фосфора. Установлено, что лазерное облучение вызывает частичную перекристаллизацию пленки пористого кремния и формирование n^+ - p -перехода внутри кремниевых кристаллитов.

Ключевые слова: пористый кремний, фотоэлектрический преобразователь, p - n -переход, комбинационное рассеяние света, лазерное излучение.

Применение пленки пористого кремния (por-Si) в качестве антиотражающего покрытия фронтальной поверхности фотоэлектрического преобразователя на основе монокристаллического кремния с p - n -переходом позволяет значительно увеличить его эффективность [1]. В настоящее время актуальна задача разработки новых способов изготовления таких фотоэлектрических преобразователей, с целью улучшения их технико-экономических показателей. В нашей работе [2] была показана возможность форми-

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, 46; e-mail: trww@yandex.ru.

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

рования n^+ - p -перехода в пленке por-Si , содержащей примесь фосфора, с помощью лазерного излучения. Используя сканирование лазерным лучом по поверхности подложки, можно формировать p - n -переход достаточно сложной топологии без применения фотолитографии. Это является важным достоинством метода. Следует отметить, что возможность формирования n^+ - p -перехода в монокристаллическом кремнии с помощью лазерного излучения была показана еще в работе [3]. Возможность формирования n^+ - p -перехода в полупроводниковой структуре с пленкой por-Si впервые показана в работе [2].

Основной задачей данной работы являлось исследование трансформации микроstructures приповерхностной области пленки por-Si при воздействии лазерного излучения в режиме, применявшемся в [2], для формирования n^+ - p -перехода.

Для изготовления образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пленка por-Si , содержащая примесь фосфора, формировалась методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/см² в течение 10 минут. Применялся электролит, состоящий из HF, C₂H₅OH и H₃PO₄ в соотношении 1:1:1. В качестве катода использовался спектрально-чистый графит. После роста пленки por-Si образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались в сушильном шкафу. Затем с помощью лазерного облучения поверхности образца со стороны пленки por-Si формировался n^+ - p -переход. Использовался импульсный лазер LS-2147A (Nd:YAG) с генератором гармоник. Облучение образцов проводилось однократным импульсом, длительностью 18 нс, при длине волны $\lambda = 355$ нм для значений плотности энергии импульса E 0.3, 0.4, 0.6, 0.7 Дж/см². Этот режим облучения использовался в [2] для формирования n^+ - p -перехода.

Исследование особенностей микроstructures приповерхностного слоя экспериментальных образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии и спектрометрии комбинационного рассеяния света (КРС). Использовался электронный микроскоп JSM-6610 LV (JEOL, Япония) и спектрометр U-1000 (Jobin Ivon), оборудованный приставкой для исследования микрообразцов. При измерении спектров КРС возбуждение образца осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм. Спектры КРС регистрировались в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца.

Изображения типичного фрагмента поверхности и структуры поперечного скола образца после лазерного облучения, полученные с помощью растрового электронно-

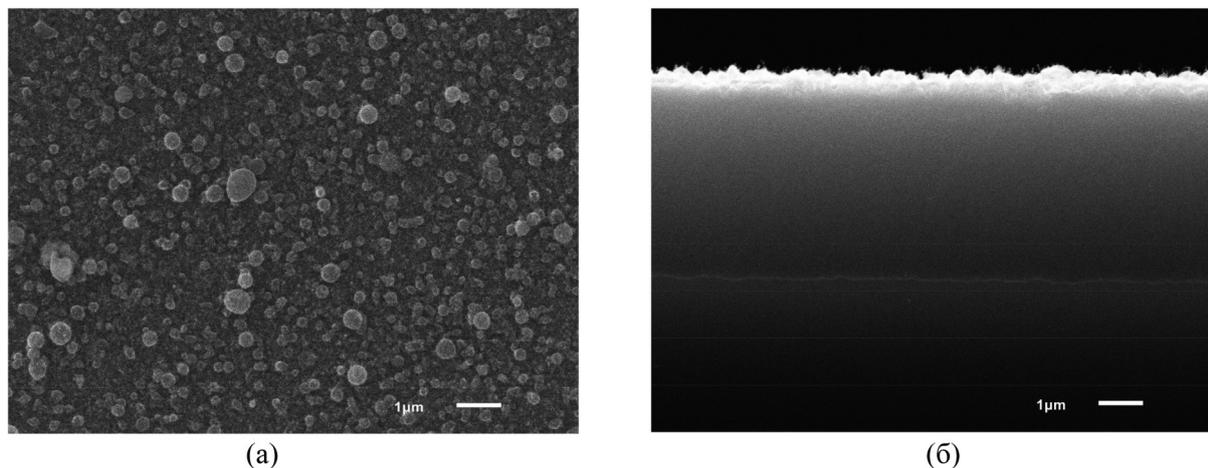


Рис. 1: Изображение типичного фрагмента поверхности (а) и поперечного скола (б) образца после лазерного облучения при $E = 0.6$ Дж/см², полученное с помощью раствора электронного микроскопа.

го микроскопа, показаны на рис. 1. Образцы, подвергнутые лазерному облучению при значениях E в диапазоне 0.3–0.7 Дж/см², имели практически одинаковый характер топологии поверхности и структуры поперечного скола. На рис. 1(а) представлены изображения для образца, изготовленного при $E = 0.6$ Дж/см².

Поверхность пленки por-Si в области, облученной лазером, покрыта частицами преимущественно субмикронного размера сферической формы (рис. 1(а)). Поверхность пленки por-Si образца, не подвергнутого лазерному облучению, подобных образований не содержит. Причину появления сферических частиц на поверхности облученной пленки por-Si можно объяснить следующим образом. Воздействие мощного лазерного импульса приводит к испарению частиц кремния и окислов кремния с поверхности por-Si . При облучении образцов визуально наблюдался абляционный факел, наличие которого свидетельствует об испарении частиц из поверхностного слоя [4]. Испаряемые кремниевые частицы окисляются на воздухе и после прекращения действия лазерного импульса осаждаются обратно на поверхность образца. Отметим, что при наблюдении этих сферических частиц в оптическом микроскопе, когда поляризация отраженного света перпендикулярна поляризации падающего света, частицы обладали ярким белым отражением на практически черном фоне. Это указывает на то, что частицы прозрачны в видимом диапазоне и вращают плоскость поляризации падающего света. Таким образом, сферические частицы на рис. 1(а), по-видимому, образованы окислами кремния.

Изображение типичного участка поперечного скола образца после лазерного облучения представлено на рис. 1(б). Здесь видно, что толщина слоя окисленного кремния, образованного сферическими частицами, не превышает 0.5–0.8 мкм. Наличие этого слоя объясняет необходимость кратковременного травления поверхности пленки *por-Si*, проводимой в [2], для обеспечения минимального сопротивления контактов к n^+ -области n^+ - p -структуры, формируемой лазерным излучением.

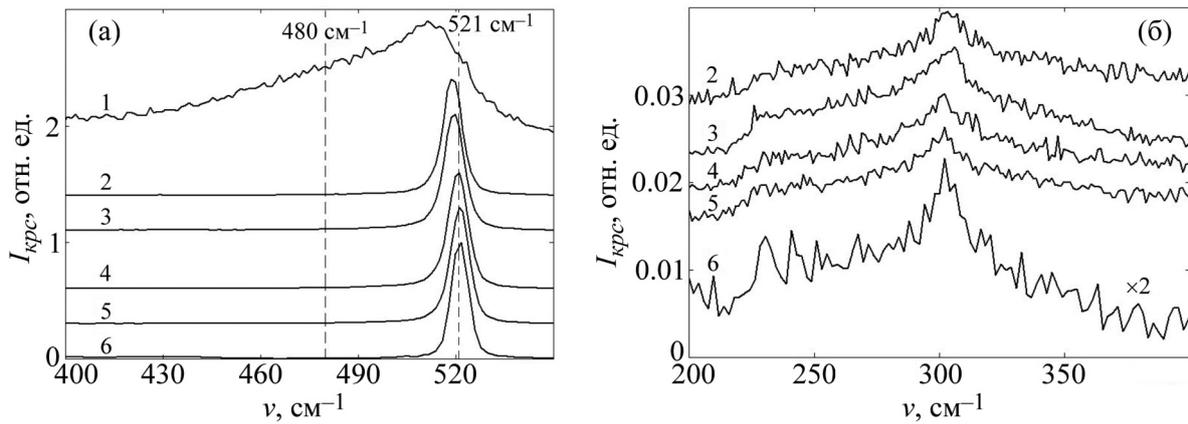


Рис. 2: Спектры КРС пленки *por-Si* экспериментальных образцов вблизи линий 521 см^{-1} (а) и 302 см^{-1} (б) до облучения лазером (1); после облучения лазером при значениях плотности энергии импульса E , Дж/см²: (2) – 0.3, (3) – 0.4, (4) – 0.6, (5) – 0.7; (6) – монокристаллической кремниевой подложки.

На рис. 2(а) показаны спектры КРС исследуемых образцов вблизи линии первого порядка кремния (521 см^{-1}). Для образца с пленкой *por-Si*, не подвергнутого лазерному облучению (рис. 2(а), кривая 1), спектральная линия КРС первого порядка для кремния имеет значительное уширение и сдвиг в низкочастотную область, что объясняется эффектом пространственного ограничения фононов в ансамблях наноразмерных кремниевых кристаллитов [5, 6]. Средний диаметр кремниевых кристаллитов в пленке *por-Si* данного образца, определенный по методике, представленной в [6], составил 2.7 нм. Также в спектре КРС рассматриваемого образца (рис. 2(а), кривая 1) присутствует широкая полоса в области 480 см^{-1} , связанная с наличием аморфизированной фазы в пленке *por-Si* [5].

В результате лазерного облучения происходит резкое сужение линии первого порядка КРС и уменьшение сдвига относительно частоты 521 см^{-1} (рис. 2(а), кривые 2–5), что свидетельствует об уменьшении среднего размера кремниевых кристаллитов,

образующих пленку por-Si . Для образцов, облученных при $E = 0.3$ и 0.4 Дж/см², средний размер кремниевых кристаллитов, определенный по методике, предложенной в [6], составил 9.0 и 11.0 нм, соответственно (кривые 2 и 3 на рис. 2(а)). Спектры КРС образцов, облученных лазером при $E = 0.6$ и 0.7 Дж/см² (кривые 4 и 5 на рис. 2(а)) и исходной кремниевой монокристаллической подложки (кривая 6 на рис. 2(а)) не имеют существенных отличий.

На спектрах КРС образцов, облученных лазером, появляется спектральная линия 302 см⁻¹ (рис. 2(б)). Эта линия также присутствует в спектре монокристаллической кремниевой подложки (рис. 2(б), кривая 6) и не наблюдается в пленке por-Si непосредственно после выращивания. Спектральная линия 302 см⁻¹ обусловлена поперечным акустическим фоном второго порядка 2ТА и характерна для монокристаллического кремния [7]. Нарушения кристаллической решетки кремния, вызываемые, в частности, электрохимическим травлением, приводят к снижению интенсивности и исчезновению линии 302 см⁻¹ в спектре КРС [7, 8].

Другим важным результатом лазерного облучения экспериментальных образцов служит исчезновение широкой полосы КРС в области 480 см⁻¹ (рис. 2(а)), связанной с наличием аморфизированной фазы в пленке por-Si [5].

Таким образом, в результате облучения пленки por-Si одиночным лазерным импульсом длительностью 18 нс при $\lambda = 355$ нм и $E = 0.3 - 0.7$ Дж/см², ее микроструктура значительно изменяется – исчезает аморфизированная фаза; остаются только наиболее крупные кремниевые кристаллиты; на поверхности формируется тонкий слой, образованный сферическими частицами, состоящими из окислов кремния. Появление линии КРС 302 см⁻¹ на спектрах образцов, облученных лазером, может быть связано со снижением концентрации структурных дефектов в пленке por-Si при укрупнении размеров кремниевых кристаллитов. Отмеченные особенности трансформации микроструктуры могут быть объяснены частичной перекристаллизацией пленки por-Si под действием лазерного облучения.

Процессы, протекающие в пленке por-Si при облучении лазером, можно объяснить следующим образом. При облучении мощными наносекундными лазерными импульсами ускоряется процесс кристаллизации аморфизированных слоев в результате возникновения механических напряжений [9]. Вследствие локальной релаксации внутренних напряжений в участках аморфного слоя с неустойчивой структурой возникает ударная кристаллизация. Скорость движения фронта кристаллизации может достигать 1 м/с. Аморфизированные участки превращаются в энергетически более выгодные кристал-

литы, выделяя скрытую теплоту кристаллизации, которая способна в течение некоторого времени поддерживать фазовый переход. Ударная кристаллизация в начальной стадии не может рассматриваться как обычный рост кристалла путем достройки атомных плоскостей. Это объясняет аномально высокие скорости фазовых превращений [9]. Формирование p - n -перехода при облучении поверхности полупроводника наносекундными лазерными импульсами в [9] и [10] объясняется следующим образом. Воздействие лазерного импульса приводит к изменению профиля распределения примеси за счет эффекта плавления приповерхностного слоя [9, 10]. Генерация неравновесных носителей мощным лазерным излучением способствует уменьшению частоты акустических фононов, в результате чего увеличивается число возбужденных фононов. Это приводит к снижению температуры плавления полупроводника [10]. Диффузия примеси (фосфора) протекает в жидкой фазе. Затем в результате жидкофазного эпитаксиального роста происходит рекристаллизация расплавленного приповерхностного слоя, в котором примесные атомы занимают равновесные положения в кристаллической решетке [10]. В результате этого процесса в кремниевых кристаллитах пленки por-Si формируется область n -типа проводимости. Как отмечалось в [2], полное удаление пленки por-Si длительным травлением в водном растворе HF приводит к исчезновению n -области. Таким образом, n^+ - p -переход находится внутри кремниевых кристаллитов частично перекристаллизованной пленки por-Si .

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

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 3.9506.2017/8.9 в РГУ имени С.А. Есенина (Рязань).

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] V. V. Tregulov, V. A. Stepanov, N. N. Melnik, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics **11**(1), 18 (2018).
- [3] J. M. Fairfield, G. H. Schwuttke, Sol. St. Electron. **12**(11), 1175 (1968).
- [4] С. А. Пячин, М. А. Пугачевский, *Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие* (Хабаровск, 2013).

- [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).
- [8] Н. Н. Мельник, В. Л. Федоров, В. В. Трегулов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(1), 23 (2019).
- [9] А. В. Двуреченский, Г. А. Качурин, Е. В. Нидаев, Л. С. Смирнов, *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1982).
- [10] Т. Д. Джафаров, *Фотостимулированные атомные процессы в полупроводниках* (М., Энергоатомиздат, 1984).

Поступила в редакцию 18 февраля 2019 г.

После доработки 18 февраля 2019 г.

Принята к публикации 24 мая 2019 г.