

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², Н. Б. Рыбин³, А. И. Иванов²

Методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и измерения вольт-фарадных характеристик исследована приповерхностная область полупроводниковой структуры, содержащей пористый слой, сформированный металл-стимулированным травлением монокристаллической кремниевой подложки. Установлено наличие слоя, обедненного донорной примесью, находящегося вблизи внешней поверхности внутри пористой пленки.

Ключевые слова: металл-стимулированное травление, структура металл-полупроводник, комбинационное рассеяние света, вольт-фарадная характеристика.

Одним из методов формирования пористых кремниевых структур является металл-стимулированное травление. Основой метода является селективное химическое травление кремния с использованием предварительно осажденных на его поверхность частиц благородных металлов. Травление кремния протекает непосредственно под частицами металла, в результате формируются кремниевые структуры в виде нитей [1]. Метод металл-стимулированного травления позволяет создавать полупроводниковые структуры, реализующие эффект усиления поверхностью комбинационного рассеяния света для нужд высокочувствительного молекулярного анализа [2], высокоэффективные антиотражающие покрытия солнечных элементов [3], детекторы и источники колебаний терагерцового диапазона [4]. Эти полупроводниковые структуры в настоящее время

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

² Рязанский государственный университет им. 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.

актуальны. Вместе с тем, основные характеристики данных структур связаны с процессами, которые протекают в приповерхностной области. Исследование этих процессов также является актуальной задачей.

Основной задачей данной работы является исследование особенностей строения приповерхностной области пористой структуры, сформированной металл-стимулированным травлением кремниевой монокристаллической подложки.

Для изготовления образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины n -типа проводимости, легированные фосфором, с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пористая структура формировалась в два этапа. В ходе первого этапа на поверхность кремниевой пластины осаждались частицы серебра методом химического осаждения. Использовался раствор 0.01 М Ag_2SO_4 : 4.8 М HF : 92% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с соотношением компонентов 1:0.1:0.3. На втором этапе пластина с осажденными частицами Ag помещалась в раствор 3% H_2O_2 : 4.8 М HF : 92% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с соотношением компонентов 1:0.5:0.25. Затем образец промывался в дистиллированной воде и высушивался в сушильном шкафу.

Особенности микроструктуры экспериментального образца исследовались методом растровой электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6610 LV (JEOL, Япония). Изображения типичного фрагмента поверхности и поперечного скола образца, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показаны на рис. 1. Поверхность пленки por-Si образована скоплениями кремниевых кристал-

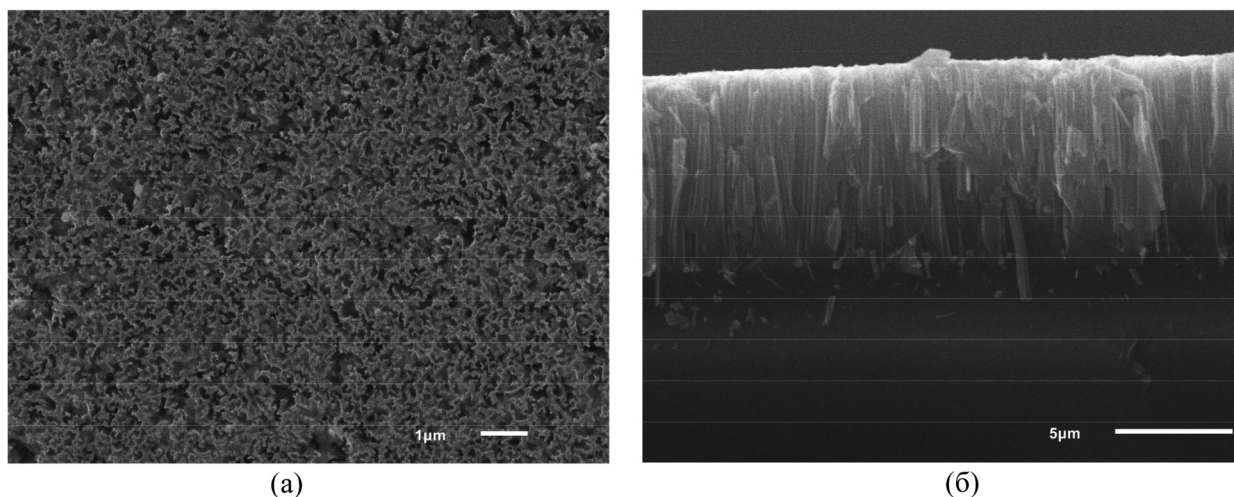


Рис. 1: Изображение типичного фрагмента поверхности (а) и поперечного скола (б) образца, изготовленного металл-стимулированным травлением.

литов субмикронного размера, разделенных вертикальными каналами, уходящими в глубь подложки (рис. 1(а)). На изображении поперечного скола видно, что кремниевые кристаллиты представляют собой протяженные нитеобразные вертикально ориентированные структуры (рис. 1(б)). Граница раздела между монокристаллической подложкой и пористым слоем выражена достаточно четко. Толщина пористого слоя составляет 8.5 мкм. Согласно [1] структурные особенности, представленные на рис. 1, характерны для образцов, изготовленных методом металл-стимулированного травления на кремниевых монокристаллических подложках с ориентацией поверхности (100).

Для уточнения особенностей строения пористой структуры проводились измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Использовался спектрометр U-1000 (Jobin Yvon), оборудованный приставкой для исследования микрообразцов. Образец возбуждался 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. В одинаковых условиях были измерены спектры КРС пористой области и монокристаллической подложки, на которой формировался образец.

На рис. 2 представлена спектральная линия КРС первого порядка кремния (521 см^{-1}) в нормированном масштабе для пористой области (сплошная линия) и мо-

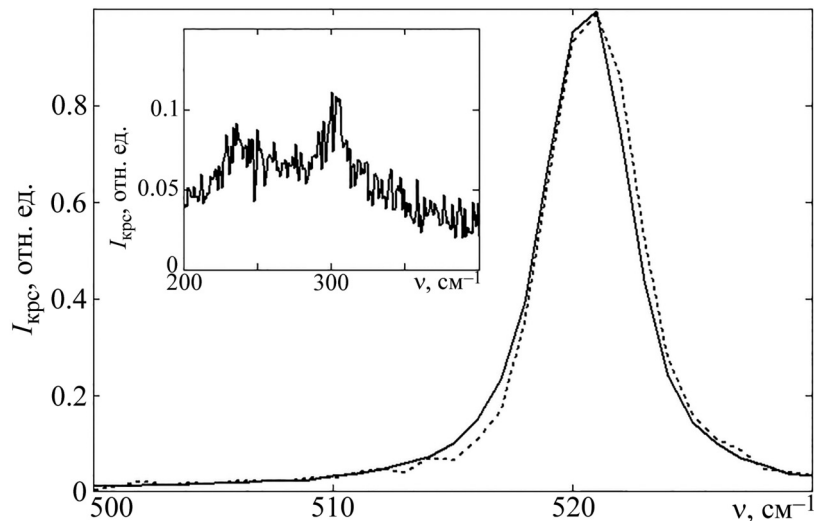


Рис. 2: Спектры КРС пленки, сформированной металл-стимулированным травлением (сплошная линия) и монокристаллической подложки (пунктирная линия), на вставке – фрагмент спектра КРС пористой области вблизи линии 302 см^{-1} .

нокристаллической подложки (пунктирная линия). Из рис. 2 видно, что положение линии 521 см^{-1} для пористой области и монокристаллической подложки практически совпадают. Уширение данной линии для пористой области и ее сдвиг в низкочастотную сторону не наблюдаются. Это свидетельствует об отсутствии эффекта пространственного ограничения фононов в кремниевых кристаллитах [5]. Таким образом, пористая область образована кремниевыми кристаллитами с достаточно крупными размерами. Важно отметить, что интенсивность линии 521 см^{-1} для пористой области в 17 раз больше, по сравнению с монокристаллической подложкой. Столь значительная разница может быть объяснена эффектом обеднения носителями заряда приповерхностной области пористого слоя, в котором поглощается излучение, возбуждающее КРС. Аналогичная ситуация наблюдалась в пористом GaP и была объяснена эффектом обеднения носителями заряда приповерхностной области [6].

На спектрах КРС пористой области и монокристаллической подложки присутствует линия 302 см^{-1} (вставка на рис. 2). Указанная спектральная линия обусловлена поперечным акустическим фононом второго порядка 2TA и характерна для монокристаллического кремния [7]. Согласно [7, 8] нарушения кристаллической решетки кремния приводят к снижению интенсивности и исчезновению линии 302 см^{-1} в спектре КРС. В нашем случае присутствие линии 302 см^{-1} на спектре КРС пористой области свидетельствует о том, что в ходе металл-стимулированного травления кристаллическая решетка кремния не претерпела сильных нарушений.

Для выяснения характера распределения легирующей примеси в пористой области проводились измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) исследуемого образца. Использовался цифровой измеритель иммитанса E7-20 (МНИПИ, Белоруссия). Измерения проводились на частоте 1 МГц при температуре образца 300 К. Для проведения электрических измерений формировались металлические контакты к подложке и пористому слою на противоположных поверхностях полупроводниковой пластины. Прямое смещение соответствовало приложению положительного напряжения к металлическому контакту на пористой области, отрицательного напряжения – к металлическому контакту, находящемуся на противоположной стороне монокристаллической подложки. Образец обладал выпрямительными свойствами. Область пространственного заряда была локализована внутри кремниевых кристаллитов пористого слоя. При освещении со стороны пористого слоя на контактах возникала фотоэдс.

На рис. 3 показана ВФХ, измеренная при обратном смещении, характеризующая барьерную емкость исследуемой полупроводниковой структуры. Нелинейность

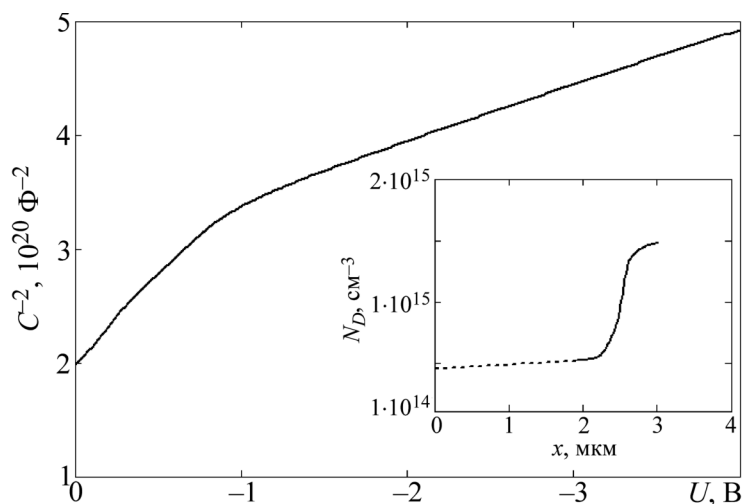


Рис. 3: Вольт-фарадная характеристика образца, полученного металл-стимулированным травлением, на вставке – профиль распределения концентрации примеси в приповерхностной области, $x = 0$ соответствует поверхности пористого слоя.

ВФХ, представленной на рис. 3 в виде зависимости $C^{-2} = f(U)$, свидетельствует о неравномерном характере распределения в базовой области исследуемой полупроводниковой структуры [9] легирующей примеси, которая находится внутри кремниевых кристаллитов.

В соответствии с методикой, подробно описанной в [10], на основе измеренной ВФХ был рассчитан профиль распределения легирующей донорной примеси N_D в базовой области исследуемой структуры. Полученный профиль представлен на вставке на рис. 3 в виде зависимости $N_D = f(x)$, где x – координата, отсчитываемая от металлургической границы контакта металл–пористый слой в глубь пористого слоя по направлению к подложке. Сплошной линией показан фрагмент профиля, рассчитанный по экспериментальным данным, пунктирной линией – результат экстраполяции экспериментальной зависимости $N_D = f(x)$ к металлургической границе металл–пористый слой, находящейся при $x = 0$. Из профиля на вставке к рис. 3 видно, что в области значений x от 0 до 2.2 мкм наблюдается обеднение кремниевых кристаллитов донорной примесью. Далее величина N_D резко возрастает и стремится к значению $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что примерно соответствует концентрации донорной примеси в монокристаллическом кремнии, легированном фосфором, с удельным сопротивлением $4.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [9], который использовался в качестве подложки. Наличие обедненной приповерхностной области приводит

к локализации сильных электрических полей вблизи границы металл–полупроводник, что может способствовать повышению эффективности разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар при использовании полупроводниковой структуры в фотодиодном режиме [9].

Таким образом, в результате металл-стимулированного травления формируется структура, состоящая из протяженных нитеобразных кремниевых кристаллитов субмикронной толщины, приповерхностная область которой обеднена донорной примесью. Согласно [11] интенсивность травления возрастает в местах скопления дефектов и примесных атомов. Это приводит к образованию области, обедненной атомами донорной примеси. Наличие линии КРС 302 см^{-1} свидетельствует о том, что кремниевые кристаллиты, образующие пористую область преимущественно сохраняют монокристаллическую структуру подложки. Формирование металлических контактов на противоположных поверхностях пластины позволяет создать структуру с барьерным слоем типа металл–полупроводник, электрофизические свойства которой могут быть описаны в рамках модели Мотта [9]. На основе исследованной полупроводниковой структуры могут быть созданы высокочувствительные фотоэлектрические датчики видимого и ближнего инфракрасного диапазона, работающие в фотодиодном режиме, аналогичные кремниевым pin-диодам. Важным отличием исследуемой структуры от традиционных pin-диодов является отсутствие необходимости формирования эпитаксиального слоя с пониженной концентрацией легирующей примеси, что важно для улучшения технико-экономических показателей микроэлектронных приборов. В нашем случае обеднение создается с помощью металл-стимулированного травления подложки.

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 3.9506.2017/8.9.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. А. Георгобиани, К. А. Гончар, Л. А. Осминкина, В. Ю. Тимошенко, *ФТП* **49**(8), 1050 (2019).
- [2] H. V. Bandarenka, K. V. Girel, S. A. Zavatski, et al., *Materials* **11**, 852 (2018).
- [3] Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, Padmasuvarna R. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* **71**, 40 (2016).
- [4] P. Hoyer, M. Theuer, R. Beigang, E.-B. Kley, *Applied Physics Letters* **93**, 091106 (2008).

- [5] M. Yang, D. Huang, P. Hao, J. Appl. Phys. **75**(1), 651 (1994).
- [6] Т. Н. Заварицкая, В. А. Караванский, А. В. Квит, Н. Н. Мельник, ФТП **32**(2), 235 (1998).
- [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] С. М. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [10] В. И. Зубков, *Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса* (СПб., ООО “Техномедиа” / Изд-во “Элмор”, 2007).
- [11] В. А. Батенков, *Электрохимия полупроводников* (Барнаул, Изд-во Алт. ун-та, 2002).

Поступила в редакцию 1 июля 2019 г.

После доработки 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 16 октября 2019 г.