

УДК 538.958:535.8

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ CdS/por-Si/p-Si С ПЛЕНКОЙ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОЙ МЕТАЛЛ–СТИМУЛИРОВАННЫМ 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>

*Методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована приповерхностная область гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si, в которой пористый слой был сформирован металл–стимулированным травлением монокристаллической кремниевой подложки p-типа проводимости. При обработке экспериментальных результатов исследования морфологии пленки CdS использовались методы двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом и средней взаимной информации. Показано, что на особенности строения пленки CdS существенное влияние оказывает пористый слой.*

**Ключевые слова:** металл–стимулированное травление, гетероструктура, пористый кремний, поверхность, комбинационное рассеяние света.

В настоящее время усиливается интерес к фотоэлектрическим преобразователям солнечного излучения, в которых на поверхности пористого кремния (por-Si) сформированы широкозонные полупроводниковые пленки, в частности CdS [1]. Пленка CdS выступает в качестве просветляющего покрытия. Кроме того, пленка CdS способствует пассивации поверхностных состояний на кремниевых кристаллитах por-Si, что приводит

<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.

к расширению области спектральной чувствительности фотоэлектрического преобразователя в коротковолновую сторону. Слой  $\text{por-Si}$  играет роль буфера, снижающего механические напряжения между кремниевой подложкой и пленкой  $\text{CdS}$  вследствие различия постоянных кристаллической решетки [1]. Также промежуточный слой  $\text{por-Si}$  способствует снижению отражательной способности фронтальной поверхности фотоэлектрического преобразователя на основе гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  [1]. Слой  $\text{por-Si}$  формировался на поверхности монокристаллической кремниевой пластины  $p$ -типа проводимости ( $p\text{-Si}$ ). Применяемый в данной работе метод металл-стимулированного травления позволяет изготавливать пленки  $\text{por-Si}$  с более низкой отражательной способностью по сравнению с методами анодного электрохимического и химического окрашивающего травления [2], что способствует повышению эффективности фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения.

Основной задачей данной работы является исследование особенностей строения приповерхностной области гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ , в которой слой  $\text{por-Si}$  сформирован металл-стимулированным травлением. Актуальность данной задачи обусловлена тем, что именно особенности строения приповерхностной области главным образом определяют механизмы фотоэлектрических и электрофизических процессов в подобных структурах.

В качестве подложек при изготовлении экспериментальных образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины  $p\text{-Si}$ , легированные бором, с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Сначала на поверхности подложки методом химического осаждения из раствора 0.01 М  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 4.8 М  $\text{HF}$ , 92%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (соотношение компонентов 1:0.1:0.3) формировался слой частиц  $\text{Ag}$ . Затем пластина с частицами  $\text{Ag}$  выдерживалась в течение 15 минут в растворе 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.8 М  $\text{HF}$ , 92%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (соотношение компонентов 1:0.5:0.25) с целью формирования слоя  $\text{por-Si}$ . После чего образец последовательно промывался в дистиллированной воде и в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 30 минут для удаления металлических частиц. Для формирования пленки  $\text{CdS}$  использовался метод химической ванны. Главными достоинствами данного метода являются простота реализации и возможность получения достаточно качественных пленок на подложках с большой площадью поверхности, пригодных для использования в качестве фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [3]. Пленка  $\text{CdS}$  формировалась на поверхности слоя  $\text{por-Si}$  осаждением из водных растворов хлорида кадмия  $\text{CdCl}_2$  (0.44 М) и тиомочевины  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  (0.22 М). В качестве комплексообразователя использовался концентрированный водный раствор

аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Вначале к раствору  $\text{CdCl}_2$  добавлялся раствор аммиака до полного растворения выпавшего осадка, затем к полученному раствору добавлялся такой же объем водного раствора тиомочевины. Далее в раствор погружались подложки с предварительно сформированной пленкой  $\text{por-Si}$ , проводилось нагревание до  $90^\circ\text{C}$ , и в течение 20 минут выращивалась пленка  $\text{CdS}$ . Затем слой  $\text{CdS}$  со стороны  $p\text{-Si}$  полностью стравливался 30%-м раствором  $\text{HCl}$ . Образцы промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу. Для исследований были изготовлены два образца: № 1 – образец  $\text{por-Si}/p\text{-Si}$  без пленки  $\text{CdS}$  (для сравнения), № 2 – образец  $\text{CdS}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$ .

Особенности микроструктуры экспериментальных образцов исследовались с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6610 LV (JEOL, Япония). Полученные изображения типичных фрагментов поперечного скола образца № 2 и фронтальной поверхности образцов № 1 и № 2 показаны на рис. 1.

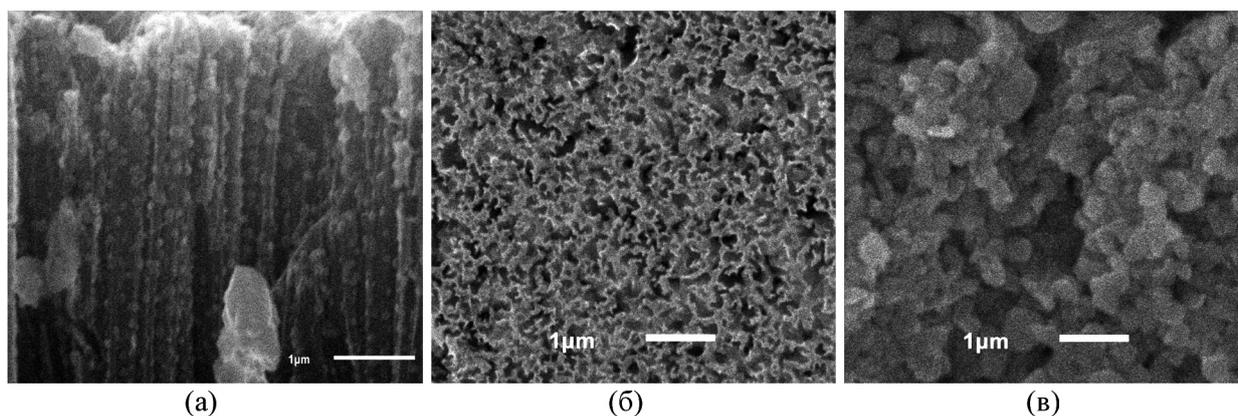


Рис. 1: Изображения фрагмента поперечного скола образца № 2 ((а), фронтальная поверхность горизонтальна); фронтальной поверхности образцов № 1 (б) и № 2 (в).

На рис. 1(а) представлено изображение фрагмента поперечного скола образца № 2 вблизи фронтальной поверхности, откуда видно, что слой  $\text{por-Si}$  образован кремниевыми кристаллитами в виде нитеобразных вертикально ориентированных структур, разделенных порами. Для образца № 1 слой  $\text{por-Si}$  имеет аналогичное строение. Толщина пористого слоя для обоих образцов составляет  $9.7 \pm 0.4$  мкм. Как следует из рис. 1(а), частицы  $\text{CdS}$ , в основном, сосредоточены на поверхности кремниевых кристаллитов вблизи фронтальной поверхности образца в слое, толщиной не более 0.5 мкм. Также частицы  $\text{CdS}$  распределены по всей толщине пленки  $\text{por-Si}$  (рис. 1(а)) и находятся внутри пор, на стенках кристаллитов. Граница  $\text{por-Si}/p\text{-Si}$  на рис. 1(а) не показана.

Наличие соединения CdS на фронтальной поверхности образца № 2 и внутри пор слоя por-Si подтверждено с помощью энергодисперсионного анализатора, входящего в состав используемого электронного микроскопа.

Для изучения особенностей морфологии поверхности образцов № 1 и № 2 изображения, представленные на рис. 1((б), (в)), исследовались методами двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D DFA) и средней взаимной информации (СВИ), суть которых достаточно подробно описана в [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). Из распределения этих показателей определяют показатель степени упорядоченности структуры  $\Psi_{OR}$  и показатель информационной емкости структуры  $\Psi_{IC}$  (максимальная взаимная информация) [4, 5]. Указанные методы применялись с целью оценки особенности рельефа поверхности пленки por-Si, а также взаимного расположения зерен CdS на поверхности кремниевых кристаллитов, образующих пленку por-Si. 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	0.2	0.4	1.0			2.7	0.014	0.638
2		0.5	0.9	1.3	1.7	2.6	0.049	0.602

Для образца № 1 было обнаружено 4 корреляционных вектора ( $V1, V2, V3, V6$ ), для образца № 2 – 5 векторов ( $V2, V3, V4, V5, V6$ ) (табл. 1). Самое маленькое значение величины  $d$  корреляционного вектора  $V1$  (0.2 мкм) отмечается у образца № 1. Это может означать, что вектор  $V1$  характеризует типичное расстояние между порами пленки por-Si на поверхности образца № 1. Отсутствие вектора  $V1$  для образца № 2 может объясняться тем, что поры слоя por-Si на его фронтальной поверхности скрыты пленкой CdS. Значения  $d$  векторов  $V2$  и  $V3$  у образца № 1 равны 0.4 и 1.0 мкм, соответственно, и определяются более дальними структурными корреляциями. Для образца № 2 также

наблюдаются векторы  $V_2$  и  $V_3$ , значения  $d$  которых близки к образцу № 1 (табл. 1). На фронтальной поверхности образца № 2 (рис. 1(в)) находятся частицы CdS различного размера. Поэтому вектора  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_5$  для образца № 2 могут соответствовать типичным расстояниям между различными группами частиц CdS, характеризующимися разными размерами. Так как вектора  $V_2$  и  $V_3$  для образцов № 1 и № 2 имеют близкие значения размеров  $d$  (табл. 1), можно заключить, что морфология пленки CdS частично определяется морфологией слоя  $\text{por-Si}$ .

Вектор  $V_6$  со значениями  $d$  2.7 и 2.6 мкм для образцов № 1 и № 2, соответственно (табл. 1), вероятно, определяется наличием в структуре еще более протяженных корреляций между наиболее крупными особенностями рельефа фронтальной поверхности.

Значения величин  $\Psi_{OR}$  и  $\Psi_{IC}$  для образцов № 1 и № 2 (табл. 1) свидетельствуют о том, что их фронтальная поверхность характеризуется низкой упорядоченностью и значительным разбросом высоты поверхности [5]. Данная ситуация может быть связана с хаотичным расположением пор пленки  $\text{por-Si}$  и частиц CdS на фронтальной поверхности исследуемых образцов. Более высокое значение  $\Psi_{OR}$  образца № 2 по сравнению с образцом № 1 (табл. 1) означает, что формирование частиц CdS на поверхности  $\text{por-Si}$  привело к появлению более упорядоченного рельефа. В то же время более низкое значение  $\Psi_{IC}$  у образца № 2 говорит о том, что в результате формирования пленки CdS произошло сглаживание рельефа.

Для уточнения особенностей микроструктуры приповерхностной области исследуемого образца 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. Были измерены спектры КРС поверхности образцов № 1 и № 2, а также кремниевой монокристаллической пластины, используемой в качестве подложки.

На спектре КРС образца № 2 присутствует спектральная линия вблизи частоты  $300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2(а)), характеризующая продольные оптические фононные моды первого порядка (1LO) для CdS [6]. С целью сравнения на рис. 2(а) также представлена спектральная линия 1LO для образца с пленкой CdS, сформированной на монокристаллической кремниевой подложке методом термического вакуумного напыления. Из рис. 2(а) видно, что для образца № 2 спектральная линия 1LO имеет заметно боль-

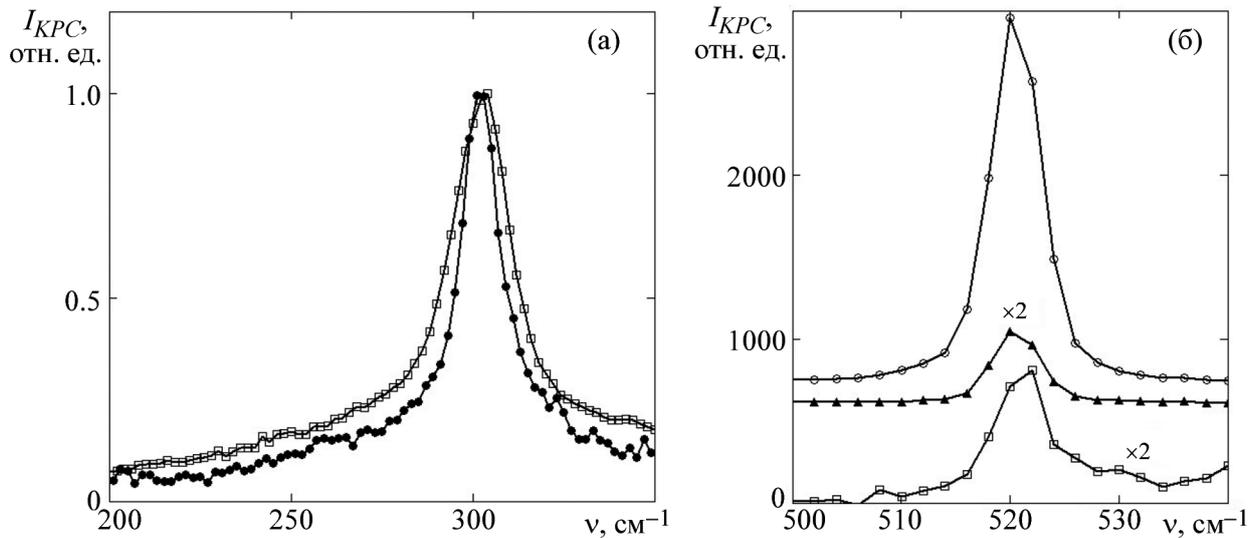


Рис. 2: Спектры КРС: (а) вблизи частоты  $300 \text{ см}^{-1}$  для образца № 2 (□) и пленки CdS, сформированной термическим напылением на монокристаллическую кремниевую подложку (●); (б) вблизи линии  $521 \text{ см}^{-1}$  образцов № 1 (○), № 2 (□) и кремниевой пластины, используемой в качестве подложки при изготовлении образцов № 1 и № 2 (▲). Интенсивность сигнала КРС для кривых (▲) и (□) увеличена в 2 раза.

шую ширину по сравнению с пленкой CdS, сформированной термическим напылением. Это может быть объяснено более значительным разбросом размеров зерен, образующих пленку CdS для образца № 2. Отсутствие заметного смещения данной спектральной линии образца № 2 в область низких частот, а также нарушения ее симметрии свидетельствует о том, что пленка образована достаточно крупными частицами CdS, и размерный эффект не наблюдается.

На рис. 2(б) представлены спектры КРС вблизи линии первого порядка кремния ( $521 \text{ см}^{-1}$ ) для образцов № 1, № 2, а также монокристаллической кремниевой подложки, используемой при их изготовлении.

Положение линии  $521 \text{ см}^{-1}$  для образцов № 1, № 2 и монокристаллической подложки практически совпадают. Уширение данной линии и ее сдвиг в низкочастотную сторону не наблюдаются. Таким образом, слой  $\text{por-Si}$  образован кремниевыми кристаллитами с достаточно крупными размерами и эффект пространственного ограничения фононов не наблюдается. В то же время интенсивность линии  $521 \text{ см}^{-1}$  для пористой области (образец № 1) примерно в 10 раз больше по сравнению с монокристаллической подложкой (рис. 2(б)). Это может быть связано с эффектом обеднения носителями заряда при-

поверхностной области  $\text{por-Si}$ , в котором поглощается излучение, возбуждающее КРС. Подобное явление наблюдалось в пористых слоях, сформированных методом металл-стимулированного травления на монокристаллическом кремнии  $n$ -типа проводимости [7]. Также следует отметить, что для образца № 2 интенсивность линии КРС  $521 \text{ см}^{-1}$  существенно меньше, чем для пористого слоя, на поверхности которого формировалась исследуемая пленка  $\text{CdS}$ . Это может быть связано с сильным поглощением излучения, возбуждающего КРС, в пленке  $\text{CdS}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что морфология поверхности пленки  $\text{CdS}$  гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  частично определяется морфологией слоя  $\text{por-Si}$ . Благодаря сильно развитой поверхности слоя  $\text{por-Si}$  пленка  $\text{CdS}$  образована группами частиц с различными размерами. Также частицы  $\text{CdS}$  формируются в глубине пор слоя  $\text{por-Si}$ . Условия роста частиц  $\text{CdS}$  на поверхности кремниевых кристаллитов в глубине пор и на фронтальной поверхности структуры заметно различаются. Вследствие этого частицы  $\text{CdS}$ , находящиеся внутри пленки  $\text{por-Si}$  и на фронтальной поверхности, будут отличаться размерами. Данное обстоятельство может объяснить наблюдающийся с помощью спектрометрии КРС значительный разброс размеров зерен пленки  $\text{CdS}$ . Фронтальная поверхность пленки  $\text{CdS}$ , сформированной на слое  $\text{por-Si}$  полученным металл-стимулированным травлением, характеризуется низкой упорядоченностью и значительным разбросом высоты поверхности. Это может способствовать снижению коэффициента отражения поверхности по сравнению с пленками, выращенными на более гладких подложках. Данное обстоятельство может способствовать повышению эффективности фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Г. М. Мамедов, А. Кукевеч, Э. Коня и др., Известия высших учебных заведений. Физика **61**(9), 96 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1584-2>.
- [2] Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, Padmasuvarna R. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy **71**, 40 (2016). DOI: [10.18052/www.scipress.com/ILCPA.71.40](https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.71.40).
- [3] L. Fangyang, L. Yanging, L. Jun, Journal of Alloys and Compounds **493**(1–2), 305 (2010). DOI: [10.1016/j.jallcom.2009.12.088](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.088).
- [4] А. В. Алпатов, С. П. Вихров, Н. В. Вишняков и др., Физика и техника полупроводников **50**(1), 23 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782616010048>.

- [5] С. П. Вихров, Н. В. Рыбина, Н. В. Бодягин и др., *Самоорганизующиеся структуры в электронике: монография* (ИП Жуков В.Ю., Рязань, 2017) (in Russian). ISBN 978-5-904308-10-0.
- [6] I. O. Oladeji, L. Chow, J. R. Liu, et al., *Thin Solid Films*, No. 359, 154 (2000). DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00747-6.
- [7] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Н. Б. Рыбин, А. И. Иванов. Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(10), 39 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619100063.

Поступила в редакцию 24 апреля 2020 г.

После доработки 28 мая 2020 г.

Принята к публикации 28 мая 2020 г.