

УДК 538.958:535.8

## СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Н. Н. Мельник<sup>1</sup>, В. В. Трегулов<sup>2</sup>, Г. Н. Скопцова<sup>2</sup>, О. А. Милованова<sup>3</sup>

*Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии поглощения исследованы пленки пористого кремния, сформированные металл-стимулированным травлением с использованием окислителей  $H_2O_2$  и  $KMnO_4$ . Установлено, что травление с применением  $H_2O_2$  позволяет получить пленки *por-Si* с более сильным обеднением носителями заряда и более низкими механическими напряжениями, чем при использовании  $KMnO_4$ . Эффект водородной пассивации в пленках *por-Si* исследуемых образцов не наблюдается. Показано, что причиной обеднения носителями заряда пленки *por-Si* является частичное вытравливание примесных атомов в процессе металл-стимулированного травления.*

**Ключевые слова:** пористый кремний, металл-стимулированное травление, механические напряжения, водородная пассивация, комбинационное рассеяние света.

Одной из наиболее актуальных областей применения пленок пористого кремния (*por-Si*) является создание антиотражающих покрытий солнечных элементов [1]. Наиболее низкую отражательную способность поверхности имеют пленки *por-Si*, изготовленные методом металл-стимулированного травления [1, 2]. Метод металл-стимулированного травления основан на селективном химическом травлении кремния

<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, Skopцова\_galya@mail.ru.

<sup>3</sup> Рязанский государственный медицинский университет имени академика И. П. Павлова, 390026 Россия, Рязань, ул. Высоковольтная, 9; e-mail: dema.rzn@mail.ru.

с использованием предварительно осажденных на его поверхность частиц благородных металлов. Травление кремния происходит в растворах, содержащих фтороводородную кислоту и окислитель, непосредственно под частицами металла. В результате формируется пленка  $\text{por-Si}$ , состоящая из нитеобразных кремниевых кристаллитов [3]. На свойства пленки  $\text{por-Si}$ , сформированной металл-стимулированным травлением, существенное влияние оказывает химическая природа окислителя [2, 3]. В связи с этим обстоятельством актуальна задача исследования свойств пленок  $\text{por-Si}$ , выращенных металл-стимулированным травлением с применением различных окислителей.

Данная работа посвящена исследованиям особенностей микроструктуры пленок  $\text{por-Si}$  и природы химических связей с помощью методов спектрометрии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектрометрии поглощения. Исследуемые пленки  $\text{por-Si}$  были сформированы с применением окислителей  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ .

Пленки  $\text{por-Si}$  выращивались на поверхности монокристаллических кремниевых пластин  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100).

На первом этапе металл-стимулированного травления для всех образцов на кремниевой пластине осаждались частицы серебра из раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (0.01 М),  $\text{HF}$  (46%),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (92%) при их соотношении компонентов 1:0.1:0.3. Капля раствора наносилась на одну из поверхностей пластины и выдерживалась в течение 30 с.

На втором этапе формировалась пористая структура. При изготовлении образца № 1 пластины с предварительно нанесенными частицами серебра погружались в раствор:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.24 М),  $\text{HF}$  (46%),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (92%) при соотношении компонентов 1:0.5:0.25. При изготовлении образца № 2 использовался раствор  $\text{KMnO}_4$  (0.06 М),  $\text{HF}$  (46%),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (92%) с соотношением компонентов 1:0.5:1. Для обоих образцов длительность травления составляла 20 мин. После формирования пористой структуры образцы отмывались в течение 5 минут в концентрированной  $\text{HNO}_3$  для удаления серебряных частиц из пор.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) 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. Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял 10 мкм. Спектры регистрировались в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца. Спектральное разрешение при измерении спектров КРС составляло  $1.5 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры КРС образцов № 1, № 2, а также монокристаллической кремниевой подложки, измеренные вблизи спектральной линии первого порядка кремния  $521\text{ см}^{-1}$ , а также вблизи линии  $302\text{ см}^{-1}$ , представлены на рис. 1.

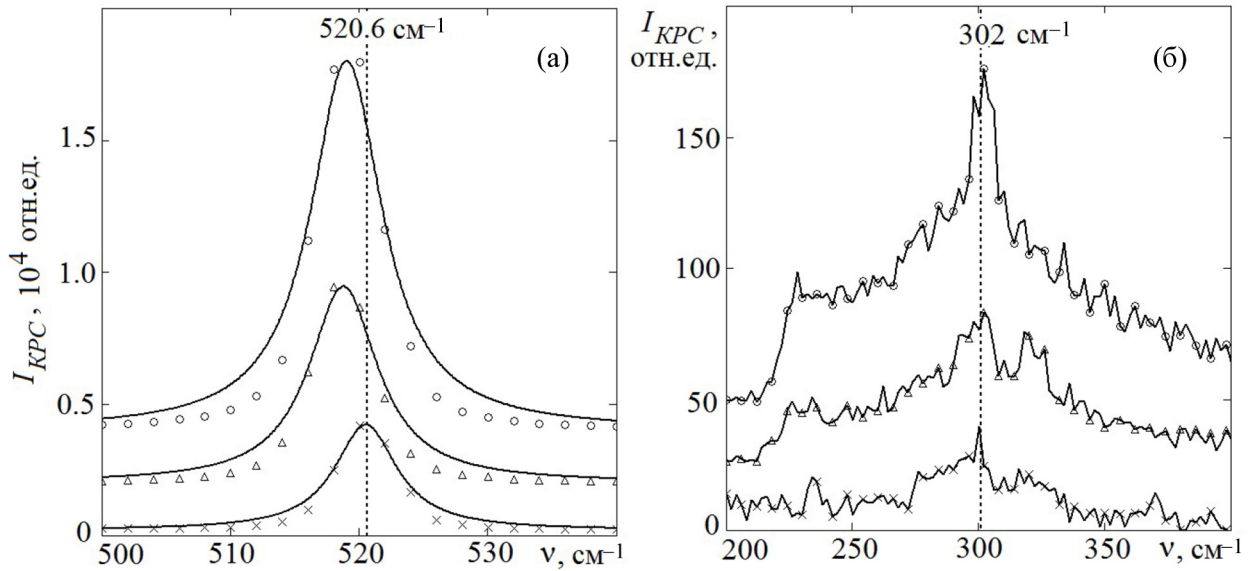


Рис. 1: Спектры КРС образцов № 1 (○), № 2 (△), монокристаллической кремниевой подложки (×): (а) вблизи линии  $521\text{ см}^{-1}$ , (б) вблизи линии  $302\text{ см}^{-1}$ .

Для подложки положение спектрального максимума линии первого порядка КРС кремния соответствует частоте  $520.6\text{ см}^{-1}$ , что характерно для монокристаллического кремния, и указывает на отсутствие механических напряжений (рис. 1(а)). Для образцов № 1 и № 2 линия первого порядка смещена в сторону низких частот на  $1.6\text{ см}^{-1}$  и  $1.9\text{ см}^{-1}$ , соответственно, при этом форма линии остается симметричной (рис. 1(а)). Уширение рассматриваемой спектральной линии образцов № 1 и № 2 по сравнению с подложкой не превышает  $0.4\text{ см}^{-1}$ . Смещение спектральной линии КРС первого порядка в сторону нижних частот с одновременным ее расширением в низкочастотную область связывают с проявлением эффекта пространственного ограничения фононов в кремниевых кристаллитах пленки *por-Si* [3, 4]. В нашем случае вклад данного эффекта незначителен, так как величина сдвига небольшая, линия остается симметричной, а ее уширение незначительно. Таким образом, пленки *por-Si* образцов № 1 и № 2 образованы кристаллитами со средним диаметром не менее нескольких десятков нанометров, в которых размерный эффект не проявляется. Согласно [5], наиболее вероятной причиной наблюдаемого поведения спектров КРС на рис. 1(а) являются растягивающие меха-

нические напряжения в образцах № 1 и № 2, возникающие в результате роста пленки  $\text{por-Si}$ . Как отмечается в [3], формирование слоя  $\text{por-Si}$  приводит к расширению кристаллической решетки кремния в направлении, перпендикулярном поверхности образца. При этом деформация решетки в основном обусловлена разориентацией плоскостей, перпендикулярных поверхности подложки [3]. В [6] возникновение деформаций также объясняется высоким отношением площади поверхности кремниевых кристаллитов пленки  $\text{por-Si}$  к их объему.

Для количественной оценки величины механического напряжения  $\sigma$  в пленке  $\text{por-Si}$  использовалось соотношение:

$$\sigma = -52.7\Delta\omega,$$

где  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ ,  $\omega_0$  и  $\omega$  – положения максимумов спектральной линии первого порядка кремния при отсутствии и наличии механических напряжений, соответственно, значение  $\sigma$  выражено в МПа [5]. Значение  $\omega_0$  составляет  $520.6 \text{ см}^{-1}$ . Для образца № 1  $\sigma = 84.3 \text{ МПа}$ , для образца № 2  $\sigma = 100.1 \text{ МПа}$ . Таким образом, травление с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{KMnO}_4$  способствует более низким механическим напряжениям в пленке  $\text{por-Si}$ .

Для образцов № 1 и № 2 наблюдается существенное превышение интенсивности спектральной линии КРС первого порядка кремния пленки  $\text{por-Si}$  по сравнению с подложкой, в 14.1 раз и 7.2 раза, соответственно (рис. 1(а)). Подобная ситуация может быть объяснена эффектом обеднения носителями заряда приповерхностной области пористой пленки, в которой поглощается излучение, возбуждающее КРС [7]. Также в нашей работе [8] было показано, что для полупроводниковых структур с пленками  $\text{por-Si}$ , сформированными металл-стимулированным травлением, характерно обеднение приповерхностной области носителями заряда. Причем понижение концентрации носителей заряда сопровождается увеличением интенсивности спектральной линии первого порядка кремния пленки  $\text{por-Si}$  [8]. Причиной уменьшения концентрации носителей заряда в пленке  $\text{por-Si}$  является вытравливание атомов примеси в ходе металл-стимулированного травления [7, 8]. Таким образом, исследование экспериментальных образцов № 1 и № 2 показало, что травление с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{KMnO}_4$  способствует более сильному обеднению носителями заряда приповерхностной области пленки  $\text{por-Si}$ .

На спектрах КРС образцов № 1, № 2, а также подложки, присутствует линия  $302 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1(б)), которая обусловлена поперечным акустическим фононом второго порядка  $2\text{TA}$  и характерна для монокристаллического кремния [9]. Присутствие этой линии на спектрах КРС образцов № 1 и № 2 свидетельствует о том, что в ходе

металл-стимулированного травления кристаллическая решетка кремния не претерпела серьезных нарушений [9]. При формировании пористого слоя исследуемых образцов возникают нарушения дальнего порядка кристаллической структуры кремниевой пластины, в то время как ближний порядок заметно не нарушается. В пользу этого может свидетельствовать присутствие линии  $302\text{ см}^{-1}$  на спектрах КРС образцов № 1 и № 2 (рис. 1(б)).

С целью изучения природы химических связей в пленке  $\text{por-Si}$  образцов № 1 и № 2 измерялись спектры поглощения в инфракрасном диапазоне (ИК-спектры) с помощью спектрометра Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США). Измеренные спектры представлены на рис. 2.

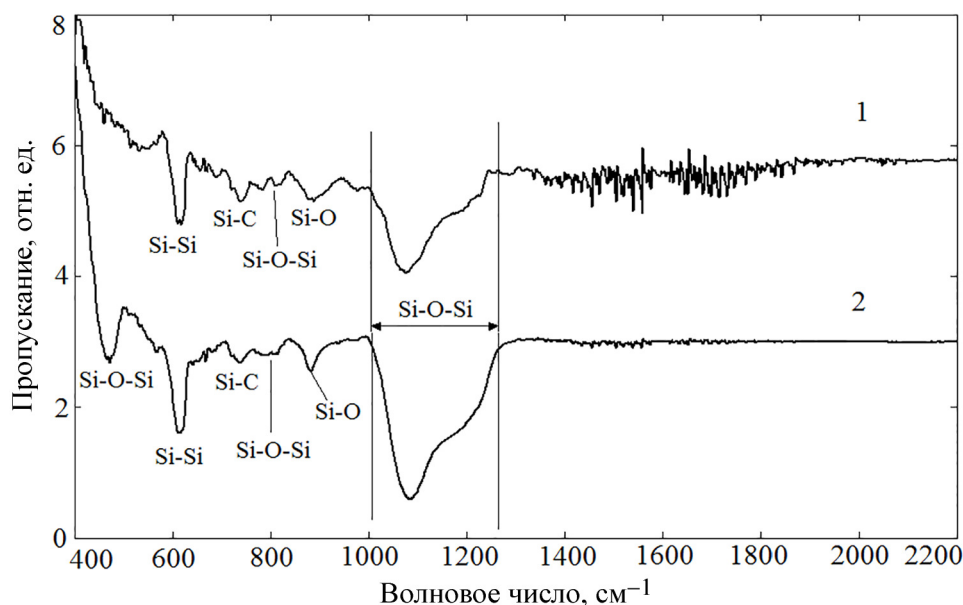


Рис. 2: ИК-спектры образцов № 1 (1) и № 2 (2).

Дискретный фон в диапазоне  $1340\text{--}1950\text{ см}^{-1}$  для образца № 1 (рис. 2) обусловлен оптическим поглощением атмосферной и адсорбированной влагой в пористой пленке. На ИК-спектрах обоих образцов присутствуют линии, соответствующие химическим связям Si-Si, Si-O, Si-O-Si, Si-C (рис. 2). Согласно [10, 11] эти спектральные линии характерны для пленок  $\text{por-Si}$ . Присутствие химических связей Si-O, Si-O-Si свидетельствует о наличии слоя окиси кремния на поверхности кремниевых кристаллитов пленки  $\text{por-Si}$ . Наличие связи Si-C может быть обусловлено загрязнением пленки  $\text{por-Si}$  соединениями углерода, возникающими при разложении  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в ходе металл-стимулированного травления.

Непосредственно после формирования пленки  $\text{por-Si}$  с использованием электролитов на основе  $\text{HF}$  поверхность кремниевых кристаллитов насыщена водородом [3]. Это явление в литературе называют эффектом водородной пассивации [3]. Водородная пассивация приводит к электрической нейтрализации примесных атомов в кремниевых кристаллитах, что вызывает снижение концентрации носителей заряда [12]. При водородной пассивации на ИК-спектрах  $\text{por-Si}$  должны присутствовать спектральные линии, характерные для связей  $\text{Si-H}_x$ :  $664 \text{ см}^{-1}$ ,  $804 \text{ см}^{-1}$ ,  $906 \text{ см}^{-1}$ ,  $2087 \text{ см}^{-1}$ ,  $2106\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$  [10, 11]. Причем, последняя группа линий имеет наибольшую интенсивность и должна быть хорошо заметна на спектре [10, 11]. Отсутствие линий в диапазоне волновых чисел  $2106\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах образцов № 1 и № 2 (рис. 2) свидетельствует о том, что эффект водородной пассивации не проявляется. Следовательно, наиболее вероятной причиной обеднения носителями заряда приповерхностной области  $\text{por-Si}$  образцов № 1 и № 2 является частичное вытравливание атомов акцепторной примеси в результате металл-стимулированного травления.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для пленок, сформированных металл-стимулированным травлением, характерно обеднение носителями заряда кремниевых кристаллитов. Причем травление с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{KMnO}_4$  приводит к более сильному обеднению. Это может быть связано с более высокой интенсивностью травления при применении  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Травление с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{KMnO}_4$  позволяет получить пленки  $\text{por-Si}$  с более низкими механическими растягивающими напряжениями. Эффект водородной пассивации в пленках  $\text{por-Si}$ , изготовленных металл-стимулированным травлением с применением травителей, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ , не наблюдается. При этом в качестве причины обеднения носителями заряда пленки  $\text{por-Si}$  следует рассматривать частичное вытравливание примесных атомов в процессе металл-стимулированного травления. Полученные результаты могут представлять интерес для разработки солнечных элементов на основе кремния с антиотражающей пленкой  $\text{por-Si}$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. Y. Li, C. H. Hung, C. Y. Chen, Scientific Reports **7**(1), 1 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17516-6>.
- [2] Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, R. Padmasuvarna, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy **71**, 40 (2016). DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.71.40.

- [3] G. Korotchenkov, *Porous Silicon: From Formation to Application* (London, CRC Press, 2016). ISBN 9780367575328.
- [4] M. Yang, D. Huang, P. Hao, *Journal of Applied Physics* **75**(1), 651 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.355808>.
- [5] Qiu Li, Wei Qiu, Haoyun Tan, et al., *Optics and Lasers in Engineering*, No. 48, 1119 (2010). DOI: 10.1016/j.optlaseng.2009.12.020.
- [6] M. Ivanda, *Raman Spectroscopy of Porous Silicon*. In: *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018), p. 611. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>.
- [7] Т. Н. Заварицкая, В. А. Караванский, А. В. Квит, Н. Н. Мельник, *Физика и техника полупроводников* **32**(2), 235 (1998). <https://doi.org/10.1134/1.1187548>.
- [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] V. Lavrentiev, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Vosecek, *Phys. Status Solidi B* **247**(8), 2022 (2010). <https://doi.org/10.1002/pssb.200983932>.
- [10] А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, П. В. Середин и др., *Журнал технической физики* **84**(2), 70 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063784214020145>.
- [11] А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, П. В. Середин и др., *Физика и техника полупроводников* **45**(9), 1229 (2011). <https://doi.org/10.1134/S1063782611090168>.
- [12] С. П. Зимин, Е. П. Комаров, *Письма в ЖТФ* **24**(6), 45 (1998). <https://doi.org/10.1134/1.1262063>.

Поступила в редакцию 27 июля 2021 г.

После доработки 4 ноября 2021 г.

Принята к публикации 5 ноября 2021 г.