

УДК 538.958:535.8

СВОЙСТВА p - n -ПЕРЕХОДА, СФОРМИРОВАННОГО В ПЛЕНКЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОЙ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², Г. Н. Скопцова², А. И. Иванов²,
Д. С. Косцов¹

Представлены результаты исследования полупроводниковой структуры с p - n -переходом, сформированным термической диффузией фосфора в пленке пористого кремния p -типа проводимости. Пористая пленка выращивалась методом металл-стимулированного травления. Показано, что диффузия сопровождается уменьшением размеров кремниевых кристаллитов пористого слоя. В базовой области p - n -перехода проявляется квантово-размерный эффект, приводящий к увеличению ширины запрещенной зоны. Наблюдаемые механизмы переноса носителей заряда характерны для p - n -переходов, содержащих ловушки.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное травление, p - n -переход, диффузия, комбинационное рассеяние света, фотоэлектрические характеристики, вольт-амперные характеристики, перенос носителей заряда.

Метод металл-стимулированного травления позволяет получать пленки пористого кремния (por-Si) с наиболее низкой отражательной способностью по сравнению с другими известными методами выращивания por-Si [1, 2]. Это важно для применения пленок por-Si в качестве антиотражающего покрытия солнечных элементов, так как способствует повышению эффективности преобразования солнечного излучения [1]. Химические методы формирования пленок por-Si не требуют применения дорогостоящего технологического оборудования и расходных материалов, что должно способствовать снижению себестоимости солнечных элементов в условиях серийного производства. Разработка способов формирования p - n -переходов в пленке пористого кремния является ак-

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.

туальной задачей для развития фотовольтаических солнечных преобразователей. Наиболее хорошо изучены свойства полупроводниковых структур с p - n -переходами, сформированными в пористых пленках, которые выращивались методом анодного электрохимического травления [3–5]. В то же время, свойства p - n -переходов, сформированных в пленках пористого кремния, изготовленных металл-стимулированным травлением, исследованы не достаточно.

Данная работа посвящена исследованиям особенностей микроструктуры поверхностной области и электрофизических характеристик полупроводниковой структуры, содержащей p - n -переход внутри пленки por-Si , выращенной металл-стимулированным травлением на поверхности кремниевой монокристаллической пластины.

Для изготовления исследуемой полупроводниковой структуры использовалась монокристаллическая кремниевая пластина p -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пленка пористого кремния выращивалась методом металл-стимулированного травления в два этапа. На первом этапе на поверхности кремниевой пластины осаждались частицы серебра из раствора: Ag_2SO_4 (0.01 М), HF (46%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3 в течение 30 с. Затем пластина отмывалась в дистиллированной воде. В ходе второго этапа пластина с нанесенными частицами серебра погружалась в раствор: H_2O_2 (1.24 М), HF (46%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.5:0.25 и выдерживалась в течение 20 мин. После формирования пористой структуры образцы отмывались в дистиллированной воде, а затем в концентрированной HNO_3 в течение 15 минут для удаления из пор серебряных частиц. Пленка por-Si имела p -тип проводимости, ее толщина составляла 16.0 мкм. Формирование p - n -перехода осуществлялось методом термической диффузии фосфора. Для этого на поверхность пористого слоя наносился 5%-й спиртовой раствор H_3PO_4 , далее высушиванием при 80 °С формировалась пленка диффузанта. После этого пластина помещалась в электрическую печь и выдерживалась в течение 10 минут при температуре 1100 °С. Для проведения электрических измерений формировались омические индиевые контакты к пленке por-Si и подложке, на противоположных поверхностях образца. Значение концентрации фосфора в поверхностном слое n -типа проводимости, сформированном в результате диффузии, составило $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

С целью изучения трансформации микроструктуры пленки por-Si , были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образца с пленкой por-Si после диффузии, образца с пленкой por-Si , непосредственно после ее выращивания и отмывки в HNO_3 , а также монокристаллической кремниевой подложки. Спектры КРС регистри-

ровались спектрометром inVia фирмы Renishaw. Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны 785 нм. Лазерный пучок фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 2 мкм. Спектральное разрешение по всему спектру было не хуже 1 см^{-1} . Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца.

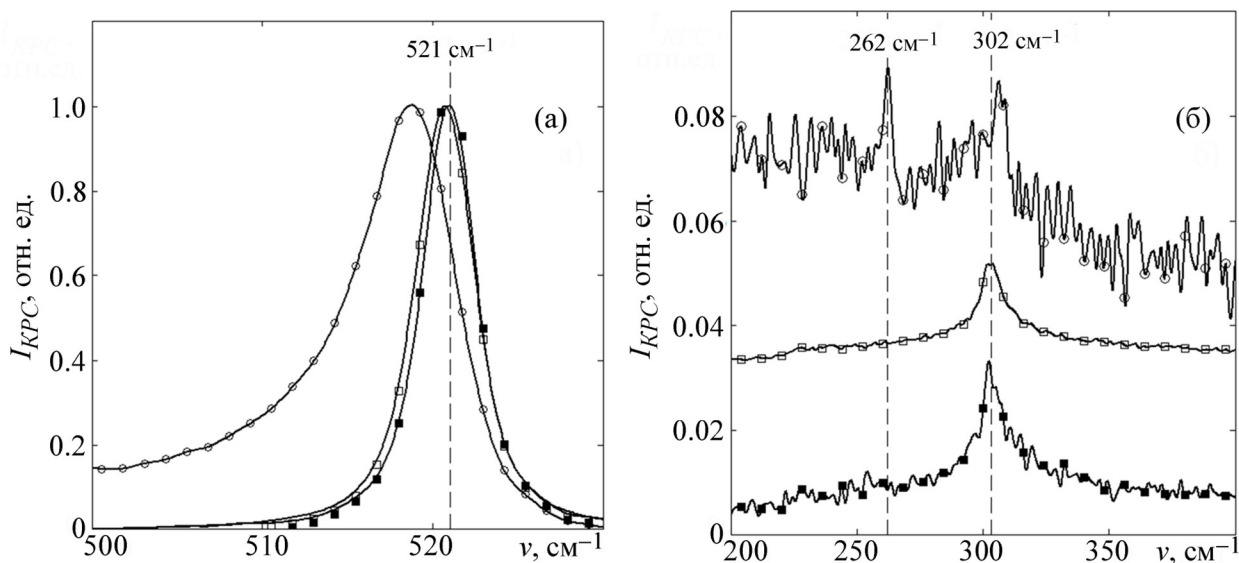


Рис. 1: Спектры КРС пленки *rog-Si* после выращивания (□), пленки *rog-Si* после диффузии фосфора (○), монокристаллической кремниевой подложки (■): (а) вблизи линии 521 см^{-1} , (б) вблизи линии 302 см^{-1} .

На рис. 1 представлены спектры КРС пленки *rog-Si* после выращивания (□), пленки *rog-Si* после проведения диффузии фосфора (○), а также монокристаллической кремниевой подложки (■).

Для подложки линия первого порядка КРС кремния симметрична и ее максимум соответствует частоте 521 см^{-1} , что характерно для монокристаллического кремния (кривая (■) на рис. 1(а)). Для пленки *rog-Si* после выращивания (кривая (□) на рис. 1(а)) симметричность линии первого порядка нарушается, она растягивается в сторону низких частот, ее максимум смещен в низкочастотную область на 0.3 см^{-1} . Для образца после диффузии асимметрия спектральной линии первого порядка КРС (кривая (○) на рис. 1(а)) проявляется более значительно. При этом ее максимум смещен на 2.31 см^{-1} в низкочастотную область относительно данной спектральной линии монокристалличес-

ской кремниевой подложки. Наблюдаемая ситуация может быть связана с проявлением эффекта пространственного ограничения фононов в наноразмерных кремниевых кристаллитах пленки por-Si [6]. В соответствии с методикой, представленной в [6], был определен средний диаметр кремниевых кристаллитов L пленки por-Si исследуемых образцов. Для образца с пленкой por-Si , непосредственно после выращивания, $L = 25.5$ нм, для образца после диффузии $L = 8.1$ нм.

На рис. 1(б) представлен фрагмент спектра КРС вблизи линии 302 см^{-1} , которая обусловлена поперечным акустическим фононом второго порядка 2TA и характерна для монокристаллического кремния [7]. Присутствие этой линии на спектре КРС образца с пленкой por-Si после выращивания (кривая (\square) на рис. 1(б)) свидетельствует о том, что в ходе металл-стимулированного травления кристаллическая решетка кремния не претерпела серьезных нарушений [7]. При формировании слоя por-Si возникают нарушения дальнего порядка кристаллической структуры кремниевой пластины, в то время как ближний порядок заметно не нарушается. Для образца с пленкой por-Si после диффузии контур спектральной линии 302 см^{-1} заметно искажается (кривая (\circ) на рис. 1(б)). Это свидетельствует о более серьезных нарушениях кристаллической структуры, связанных с уменьшением диаметра кремниевых кристаллитов пленки por-Si . На спектре КРС образца с пленкой por-Si после диффузии появляется линия 262 см^{-1} , которая не наблюдается у других образцов. Согласно [8] данная линия может быть связана с наличием окислов фосфора, которые возникают в por-Si при диффузии.

С целью изучения фотоэлектрических характеристик полупроводниковой структуры с p - n -переходом, сформированным в пленке por-Si , измерялась зависимость фотоЭДС $U_{\text{ф}}$ от энергии кванта падающего света $h\nu$. Измерения проводились с помощью экспериментальной установки на основе монохроматора УМ-2. Свет галогенной лампы направлялся на входную щель монохроматора и периодически прерывался механическим obtюратором с частотой вращения 70 Гц. Излучение из выходной щели монохроматора направлялось вдоль нормали к поверхности образца со стороны пленки por-Si . Сигнал фотоЭДС $U_{\text{ф}}$ измерялся селективным вольтметром ВЗ-38.

На рис. 2 представлен низкоэнергетический фрагмент спектра фотоЭДС. При освещении p - n -перехода генерация электронно-дырочных пар, приводящая к возникновению фотоЭДС, происходит преимущественно в его базовой области p -типа проводимости [9]. При этом доминирующим процессом является фундаментальное поглощение, которое имеет место для фотонов с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны E_g p -области исследуемой полупроводниковой структуры, являющейся базовой областью

p - n -перехода [10]. Поэтому спад зависимости $U_{\phi} = f(h\nu)$ в низкоэнергетической области определяет величину E_g материала базовой области p - n -перехода. Для определения величины E_g строится касательная к участку кривой $U_{\phi} = f(h\nu)$ в области низкоэнергетического спада. Экстраполяция этой касательной к $U_{\phi} = 0$ дает величину E_g . На графике зависимости $U_{\phi} = f(h\nu)$, представленной на рис. 2, можно выделить 2 участка. Значение E_g для участка 1 составило 1.22 эВ, что заметно превышает величину E_g монокристаллического кремния (1.12 эВ). На участке 2 $E_g = 1.11$ эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны монокристаллического кремния. При этом участок 2 дает существенно меньший вклад в сигнал фотоЭДС (рис. 2). Следовательно, поглощение света, приводящее к генерации носителей заряда, преимущественно происходит в кремниевых кристаллитах, имеющих нанометровые размеры, в которых проявляется квантово-размерный эффект, приводящий к увеличению E_g .

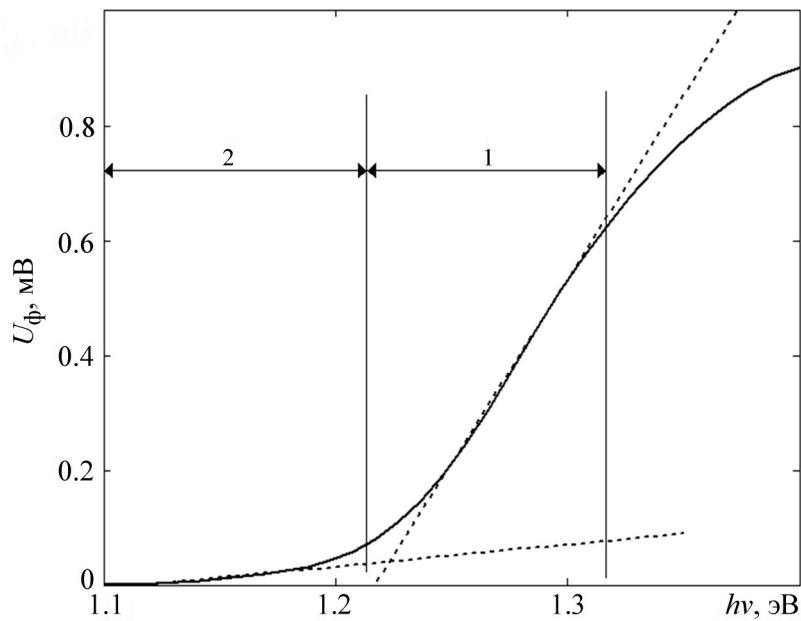


Рис. 2: Низкоэнергетический фрагмент спектра фотоЭДС образца с p - n -переходом, сформированным в пленке por - Si : 1, 2 – участки с разными значениями E_g .

С целью выяснения механизмов переноса носителей заряда в исследуемой полупроводниковой структуре с p - n -переходом измерялась вольт-амперная характеристика (ВАХ) при прямом и обратном смещении. Измерения проводились при температуре образца 300 К с помощью цифрового измерителя иммитанса Е7-20. Измеренные характеристики представлены на рис. 3 в линейном масштабе в виде зависимости тока

I , протекающего через образец, от величины приложенного постоянного напряжения смещения U . Показанные на рис. 3 ВАХ, характерны для p - n -перехода и свидетельствуют о выпрямляющем характере исследуемой полупроводниковой структуры. Величина высоты потенциального барьера p - n -перехода V_{bi} (диффузионный потенциал), определенная по прямой ветви ВАХ на рис. 3(а), составляет 0.4 В.

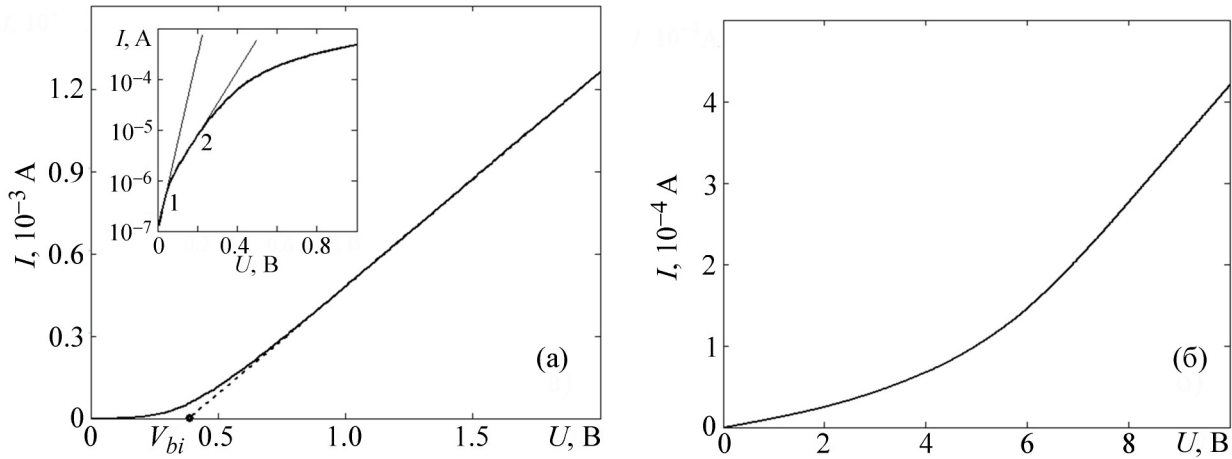


Рис. 3: Вольт-амперные характеристики (ВАХ) полупроводниковой структуры с p - n -переходом при прямом (а) и обратном (б) смещении в линейном масштабе, на вставке в рис. (а) показана прямая ветвь ВАХ в полулогарифмическом масштабе, цифрами обозначены отдельные участки ВАХ с разными значениями показателя неидеальности, входящего в формулу (1).

С целью анализа особенностей механизмов переноса носителей заряда, прямая ветвь ВАХ представлена в полулогарифмическом масштабе на вставке в рис. 3(а). В области малых смещений при $U < V_{bi}$ прямая ветвь ВАХ p - n -перехода описывается экспоненциальной зависимостью:

$$I \propto \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right), \quad (1)$$

где q – элементарный заряд; n – показатель неидеальности p - n -перехода; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура [9]. На начальном участке прямой ветви ВАХ в области $U < V_{bi}$ (вставка в рис. 3(а)) можно выделить 2 линейных участка, что свидетельствует о проявлении нескольких различных механизмов переноса носителей заряда. На участке 1 $n = 1.2$, следовательно, здесь ток определяется диффузией носителей через область пространственного заряда p - n -перехода. На участке 2 ток определяется рекомбинацией носителей с участием ловушек в области пространственного

заряда p - n -перехода, так как здесь $n > 2$ [9].

Обратная ветвь ВАХ (рис. 3(б)) имеет вид плавной кривой, на которой четко выраженный участок пробоя отсутствует. Наблюдаемая ситуация характерна для p - n -переходов с так называемым “мягким” пробоем. Данное явление объясняется генерационными процессами при обратном смещении в области пространственного заряда p - n -перехода с участием ловушек, энергии активации которых распределены в непрерывном диапазоне значений [11].

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы. Формирование p - n -перехода методом термической диффузии фосфора в пленке por-Si , предварительно выращенной на монокристаллической кремниевой пластине p -типа проводимости методом металл-стимулированного травления, сопровождается уменьшением размеров кремниевых кристаллитов пористого слоя. Базовая область исследуемого p - n -перехода находится внутри нанометровых кремниевых кристаллитов, в которых проявляется квантово-размерный эффект, приводящий к увеличению ширины запрещенной зоны. Наблюдаемое уменьшение диаметра кремниевых кристаллитов пленки por-Si можно объяснить их частичным окислением в процессе диффузии. Механизмы переноса носителей заряда в исследуемой полупроводниковой структуре в целом характерны для p - n -переходов, содержащих ловушки с энергиями активации, распределенными в непрерывном диапазоне значений. Полученные результаты представляют интерес для создания солнечных элементов на основе кремния с антиотражающей пленкой 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] Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, И. В. Грехов и др., *Письма в ЖТФ* **25**(23), 72 (1999). <https://doi.org/10.1134/1.1262694>.
- [4] В. В. Трегулов, В. Г. Литвинов, А. В. Ермачихин, *Физика* **60**(9), 94 (2017). DOI: 10.1007/s11182-018-1252-6.

- [5] V. V. Tregulov, V. A. Stepanov, N. N. Melnik, *Physics and Mathematics* **11**(1), 18 (2018). DOI: 10.18721/JPM.111102.
- [6] M. Yang, D. Huang, P. Hao, *Journal of Applied Physics* **75**(1), 651 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.355808>.
- [7] V. Lavrentiev, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Vosecek, *Phys. Status Solidi B* **247**(8), 2022 (2010). <https://doi.org/10.1002/pssb.200983932>.
- [8] H. Mohmoh, M. Ouchetto, M. Couzi, et al., *Phosphorous Research Bulletin*, No. 13, 187 (2002). hal-00719675.
- [9] С. М. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [10] Ж. Панков, *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [11] В. В. Пасынков, Л. К. Чиркин, *Полупроводниковые приборы* (М., Высшая Школа, 1987).

Поступила в редакцию 15 июня 2022 г.

После доработки 21 июля 2022 г.

Принята к публикации 22 июля 2022 г.