

УДК 538.958; 535.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

Н. Н. Мельник<sup>1</sup>, В. В. Трегулов<sup>2</sup>, Г. Н. Скопцова<sup>2</sup>, А. И. Иванов<sup>2</sup>,  
Н. Б. Рыбин<sup>3</sup>, Н. В. Рыбина<sup>3</sup>, Д. С. Косцов<sup>1</sup>

*Представлены результаты исследования влияния термического отжига и диффузии на структуру пленки пористого кремния, сформированного методом металл-стимулированного травления на монокристаллической кремниевой подложке. Исследования поверхности пленки пористого кремния производились методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что режимы термических обработок оказывают влияние на особенности морфологии пленок пористого кремния на микро- и нанометровом масштабах.*

**Ключевые слова:** пористый кремний, металл-стимулированное травление, термический отжиг, диффузия, комбинационное рассеяние света, растровая электронная микроскопия.

Пленки пористого кремния (por-Si), выращенные методом металл-стимулированного травления, актуальны, прежде всего, для создания антиотражающих покрытий солнечных элементов. Такие пленки имеют наиболее низкую отражательную способность поверхности по сравнению с пленками por-Si, изготовленными другими методами [1, 2]. В технологии изготовления полупроводниковых приборов важное место занимают операции, связанные с воздействием высоких температур, такие как отжиг, диффузия и т. п. Применение различных видов термической обработки полупроводниковых структур с

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

<sup>2</sup> Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина, 390000 Россия, Рязань, ул. Свободы, 46.

<sup>3</sup> Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина, 390005 Россия, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

пленками  $\text{por-Si}$ , сформированными методом металл-стимулированного травления, позволяет управлять механизмами физических процессов, протекающих при их функционировании. Так, в работе [3] показано, что в  $p$ - $n$ -переходе, сформированном термической диффузией фосфора в пленках  $\text{por-Si}$ , полученных обсуждаемым методом, наблюдается квантовый размерный эффект. Термическая диффузия бора в подобную пленку  $\text{por-Si}$  приводит к появлению резонанса Фано [4]. Термический отжиг в диапазоне температур 400–1100 °С приводит к изменению плотности состояний на поверхности кремниевых кристаллитов пленки  $\text{por-Si}$  [5].

Данная работа посвящена исследованию особенностей трансформации микроструктуры пленок  $\text{por-Si}$ , сформированных металл-стимулированным травлением, в процессе термических обработок. Исследования проводились методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Для изготовления исследуемых образцов 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:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (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:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (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  $\text{HNO}_3$  в течение 15 минут для удаления из пор серебряных частиц и снова в воде.

Исследовались следующие варианты термической обработки – отжиг образцов в диапазоне температур ( $T$ ) 400–1100 °С в течение времени ( $t$ ) 10, 60 и 90 мин, а также диффузия фосфора в пленку  $\text{por-Si}$  при  $T = 1100$  °С,  $t = 10$  мин. Отжиг и диффузия проводились в электрической печи с термостатом, который поддерживал постоянное значение температуры  $T$  в течение заданного времени  $t$ . При проведении диффузии на поверхность пленки  $\text{por-Si}$  наносился 5%-й спиртовой раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , далее высушиванием при 80 °С формировалась пленка диффузанта. После этого пластина помещалась в электрическую печь. Режимы термообработки для исследованных в данной работе образцов представлены в табл. 1. После термообработок образцы отмывались в HF (38% в воде) для удаления с поверхности окисных пленок и снова в воде.

Т а б л и ц а 1

Влияние режимов термообработки на величину среднего диаметра кремниевых кристаллитов пленки *por-Si*

Режим термообработки		$L$ , нм
$T$ , °C	$t$ , мин	
400	10	29.7
500	10	45.0
600	10	36.5
700	10	31.5
900	10	30.6
1000	10	28.0
1100	10	25.6
1000	60	13.7
1000	90	12.7
Диффузия фосфора, $T = 1100$ °C, $t = 10$ мин		7.5
Пленка <i>por-Si</i> без термообработки		25.3
Подложка без термообработки		–

С помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610 LV (JEOL, Япония) были исследованы особенности строения фронтальной поверхности пленок *por-Si* экспериментальных образцов. Для образцов с пленкой *por-Si* без термообработки и подвергнутых отжигу при  $T = 400 - 1100$  °C и  $t = 10$  мин, а также при  $T = 1000$  °C и  $t = 60 - 90$  мин, структура фронтальной поверхности заметно не отличается. В связи с данным обстоятельством на рис. 1(а) представлено изображение поверхности образца с пленкой *por-Si* без термообработки. Поверхность указанных образцов образована кластерами кремниевых кристаллитов размером 0.2–1 мкм (рис. 1(а)). Диффузия приводит к существенному изменению структуры поверхности пленки *por-Si*, размеры кристаллитов и пор заметно увеличиваются (рис. 1(б)).

Результаты исследования методом растровой электронной микроскопии, характеризуют трансформацию рельефа поверхности пленок *por-Si* исследуемых образцов под влиянием термообработок на микрометровом масштабе. Сильно развитая поверхность

исследуемых образцов (рис. 1) не позволяет обнаружить на фоне крупных микрометровых и субмикронных кристаллитов более мелкие, имеющие нанометровые размеры. В связи с данным обстоятельством для уточнения особенностей микроструктуры пленок  $\text{por-Si}$  использовался метод спектроскопии КРС.

Спектры КРС измерялись спектрометром *inVia* фирмы *Renishaw*. Возбуждение КРС осуществлялось излучением лазера на длине волны 785 нм. Лазерный пучок фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 2 мкм. Мощность лазерного излучения составляла 22.5 мкВт, при этом пленка  $\text{por-Si}$  в процессе измерения спектров КРС не нагревалась. Спектральное разрешение по всему спектру было не хуже  $1 \text{ см}^{-1}$ . Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца. Измерялись спектры КРС образцов, подвергнутых термообработке, пленки  $\text{por-Si}$  без термообработки, а также исходной монокристаллической подложки (табл. 1).

На рис. 2(а) представлены спектры КРС экспериментальных образцов вблизи линии первого порядка кремния  $521 \text{ см}^{-1}$ .

Для исходной подложки положение максимума линии первого порядка соответствует частоте  $521 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для монокристаллического кремния (рис. 2(а), символ  $\blacklozenge$ ). Для образцов с пленками  $\text{por-Si}$  без термообработки, а также после отжига и диффузии наблюдается уширение спектральной линии первого порядка и ее сдвиг в

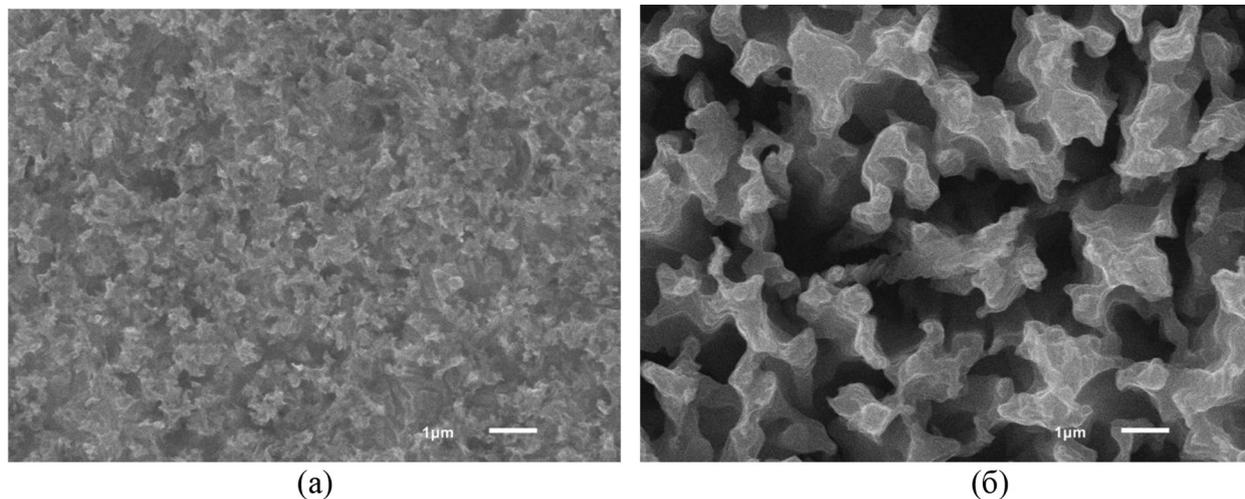


Рис. 1: Изображения поверхности пленок  $\text{por-Si}$ , полученные с помощью растрового электронного микроскопа: (а) образец с пленкой  $\text{por-Si}$  без отжига, (б) образец с пленкой  $\text{por-Si}$  после диффузии.

область нижних частот. Это может быть связано с эффектом пространственного ограничения фононов в наноразмерных кремниевых кристаллитах пленки *por-Si*. В соответствии с методикой, представленной в [6], был определен средний диаметр кремниевых кристаллитов  $L$  пленки *por-Si* исследуемых образцов (табл. 1). Для образцов с пленками *por-Si*, отожженными при  $T = 400 - 1100$  °C и  $t = 10$  мин, спектральные линии первого порядка находятся между кривыми, показанными на рис. 2(а) символами  $\blacklozenge$  и  $\Delta$ . Отжиг при  $T = 1000$  °C в течение 60 и 90 мин приводит к более заметному сдвигу спектральных линий первого порядка в низкочастотную область (символы  $\circ$  и  $\diamond$  на рис. 2(а), соответственно), что свидетельствует о более значительном уменьшении  $L$  (табл. 1). В результате диффузии низкочастотное смещение обсуждаемой спектральной линии проявляется наиболее сильно (рис. 2(а), символ  $\square$ ), при этом величина  $L$  снижается до 7.5 нм (табл.1).

На рис. 2(б) представлен спектр КРС исследуемых образцов вблизи линии  $302\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена поперечным акустическим фононом второго порядка  $2\text{TA}$  и характерна для монокристаллического кремния [7]. Для образца с пленкой *por-Si* после диффузии контур спектральной линии  $302\text{ см}^{-1}$  заметно искажается (кривая “ $\circ$ ” на рис. 2). Это свидетельствует о более серьезных нарушениях кристаллической структуры, связанных с увеличением вклада в спектр КРС кремниевых кристаллитов, имеющих нанометровые размеры. Присутствие линии  $302\text{ см}^{-1}$  на спектрах КРС образцов

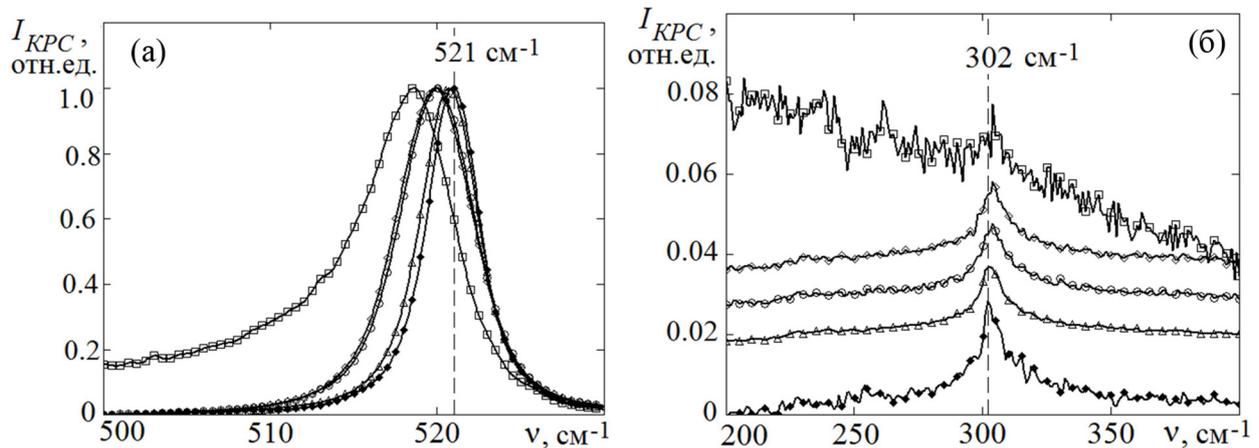


Рис. 2: Спектры КРС исследуемых образцов вблизи линий  $521\text{ см}^{-1}$  (а) и  $302\text{ см}^{-1}$  (б):  $\blacklozenge$  – подложка;  $\Delta$  – пленка *por-Si* без отжига;  $\circ$  – пленка *por-Si* после отжига при  $T = 1000$  °C и  $t = 60$  мин;  $\diamond$  – пленка *por-Si* после отжига при  $T = 1000$  °C и  $t = 90$  мин;  $\square$  – пленка *por-Si* после диффузии фосфора при  $T = 1100$  °C и  $t = 10$  мин.

после отжига и металл-стимулированного травления свидетельствует о том, что в ходе указанных процессов кристаллическая решетка кремния не претерпела серьезных нарушений [7].

Трансформация структуры пленки  $\text{por-Si}$  в результате термических обработок имеет сложный характер. На микрометровом масштабе заметные изменения структуры наблюдаются при диффузии, которая сопровождается интенсивным окислением поверхности пленки  $\text{por-Si}$  под действием термического разложения  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [8]. В ходе этого процесса на поверхности пленки  $\text{por-Si}$  образуется фосфоросиликатное стекло [8], удаляемое отмывкой в HF. В результате наиболее мелкие субмикронные кластеры кремниевых кристаллитов окисляются и удаляются в ходе отмывки в HF. Также, при термических обработках происходят изменения структуры пленки  $\text{por-Si}$  на нанометровом масштабе. Динамику этих изменений отражает табл. 1. По-видимому, пленка  $\text{por-Si}$ , сформированная металл-стимулированным травлением, характеризуется существенным разбросом размеров кремниевых кристаллитов. Непосредственно после выращивания пленки  $\text{por-Si}$  поверхность крупных микрометровых и субмикронных кристаллитов покрыта более мелкими нанометровыми кристаллитами. В качестве нанометровых кристаллитов могут выступать вторичные атомы кремния, образующиеся в результате диспропорционирования иона  $\text{Si}^{2+}$  при формировании  $\text{por-Si}$  [9]. В нашем случае пленка  $\text{por-Si}$  образца без термообработки содержит кремниевые кристаллиты с  $L = 25.3$  нм (табл. 1). Увеличение  $L$  с ростом  $T$  от 400 до 500 °C при  $t = 10$  мин можно объяснить уменьшением количества наиболее мелких наноразмерных кристаллитов вследствие их окисления. Снижение величины  $L$ , наблюдаемое с ростом  $T$  от 500 до 1100 °C при  $t = 10$  мин (табл. 1), можно объяснить повышением интенсивности окислительного процесса. Это вызывает окисление субмикронных кристаллитов, в результате чего их средний диаметр уменьшается. Отжиг при  $T = 1000$  °C в течение 60 и 90 мин еще сильнее повышает интенсивность окисления, что приводит к более заметному снижению  $L$  (табл. 1). Диффузия более значительно повышает интенсивность окисления поверхности пленки  $\text{por-Si}$  за счет термического разложения  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Это вызывает наиболее сильное уменьшение размера  $L$  кремниевых кристаллитов (табл. 1).

Таким образом, режимы термических обработок оказывают заметное влияние на особенности морфологии пленок пористого кремния, сформированных металл-стимулированным травлением на микро- и нанометровом масштабах. Полученные результаты представляют интерес для создания 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, Padmasuvarna R., International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy **71**, 40 (2016). DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.71.40.
- [3] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(9), 3 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622090044.
- [4] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(2), 24 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623020057.
- [5] В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова, Н. Б. Рыбин и др., Вестник РГРТУ, № 84, 215 (2023).
- [6] M. Yang, D. Huang, P. Наоб, 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, № 13, 187 (2002). hal-00719675.
- [9] Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели, Физика и техника полупроводников **34**(9), 1130 (2000). <https://doi.org/10.1134/1.1309429>.

Поступила в редакцию 18 июля 2023 г.

После доработки 5 октября 2023 г.

Принята к публикации 6 октября 2023 г.