

УДК 538.958; 535.8

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

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², Г. Н. Скопцова², А. И. Иванов²,
Н. Б. Рыбин³, Н. В. Рыбина³, Д. С. Косцов¹

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

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.

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

пленками 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 por-Si , полученных обсуждаемым методом, наблюдается квантовый размерный эффект. Термическая диффузия бора в подобную пленку 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 por-Si [5].

Данная работа посвящена исследованию особенностей трансформации микроструктуры пленок 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: 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 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 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 por-Si наносился 5%-й спиртовой раствор H_3PO_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 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 por-Si в процессе измерения спектров КРС не нагревалась. 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. Измерялись спектры КРС образцов, подвергнутых термообработке, пленки 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 см^{-1} .

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

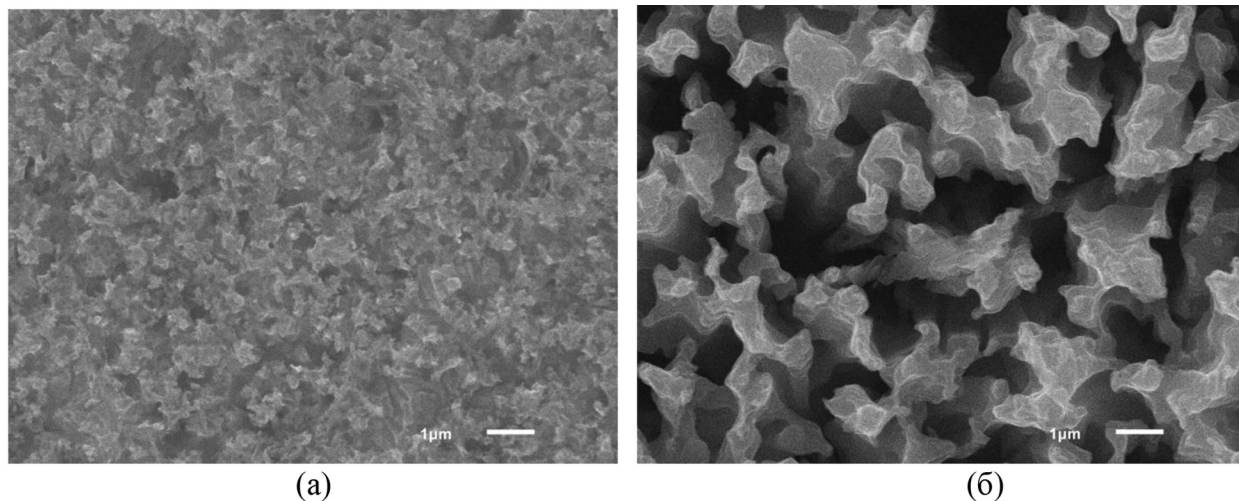


Рис. 1: Изображения поверхности пленок por-Si , полученные с помощью растрового электронного микроскопа: (а) образец с пленкой por-Si без отжига, (б) образец с пленкой por-Si после диффузии.

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 Δ . 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 см^{-1} , которая обусловлена поперечным акустическим фононом второго порядка 2TA и характерна для монокристаллического кремния [7]. Для образца с пленкой *por-Si* после диффузии контур спектральной линии 302 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 см^{-1} на спектрах КРС образцов

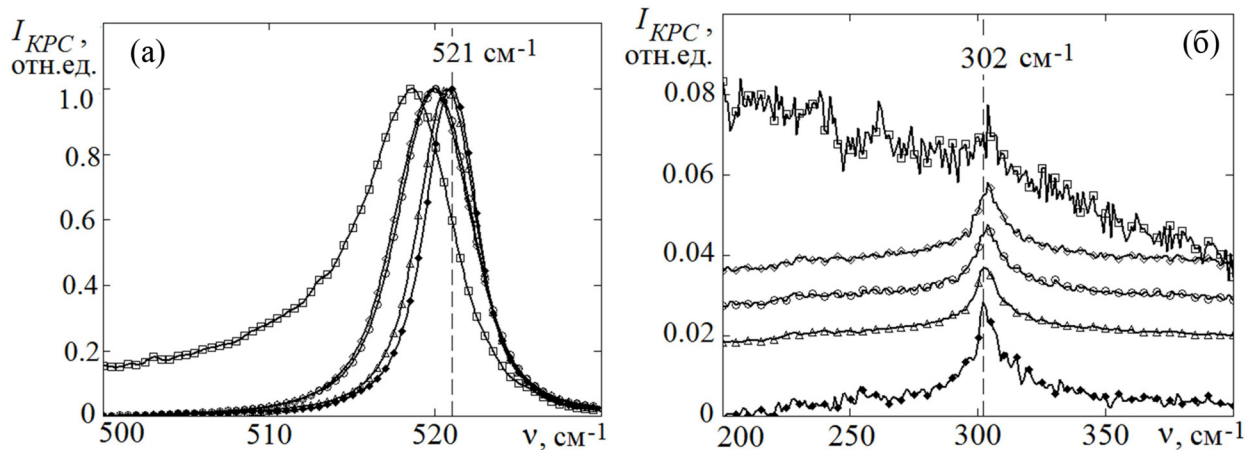


Рис. 2: Спектры КРС исследуемых образцов вблизи линий 521 см^{-1} (а) и 302 см^{-1} (б): \blacklozenge – подложка; Δ – пленка *por-Si* без отжига; \circ – пленка *por-Si* после отжига при $T = 1000$ °C и $t = 60$ мин; \diamond – пленка *por-Si* после отжига при $T = 1000$ °C и $t = 90$ мин; \square – 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 por-Si в результате термических обработок имеет сложный характер. На микрометровом масштабе заметные изменения структуры наблюдаются при диффузии, которая сопровождается интенсивным окислением поверхности пленки por-Si под действием термического разложения H_3PO_4 [8]. В ходе этого процесса на поверхности пленки 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 por-Si на нанометровом масштабе. Динамику этих изменений отражает табл. 1. По-видимому, пленка por-Si , сформированная металл-стимулированным травлением, характеризуется существенным разбросом размеров кремниевых кристаллитов. Непосредственно после выращивания пленки 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 Si^{2+} при формировании por-Si [9]. В нашем случае пленка 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 por-Si за счет термического разложения H_3PO_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 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.