

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.958; 535.8

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР С ЗАДААННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ РЕЗОНАНСА ФАНО

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², Г. Н. Скопцова², Д. С. Косцов¹

Изучено влияние технологических параметров на характеристики резонанса Фано в полупроводниковых структурах, формируемых на монокристаллических подложках кремния методом термодиффузии бора. Исследование резонанса Фано проводилось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что формирование пленок пористого кремния на поверхности монокристаллической подложки расширяет возможности получения структур с заданными параметрами резонанса Фано по сравнению с образцами без пористой пленки.

Ключевые слова: резонанс Фано, комбинационное рассеяние света, монокристаллический кремний, пористый кремний, металл-стимулированное травление, диффузия.

Резонанс Фано характеризуется асимметричным профилем и возникает в результате интерференции двух волновых процессов [1, 2]. Использование резонанса Фано в современной оптоэлектронике позволяет улучшить характеристики оптических датчиков, лазеров, систем передачи и хранения информации [2, 3]. Резонанс Фано также наблюдается в высоколегированном монокристаллическом кремнии p -типа проводимости с концентрацией акцепторной примеси порядка 10^{19} – 10^{20} см⁻³ [4]. Это имеет важное практическое значение, так как в настоящее время производство монокристаллического кремния хорошо освоено промышленностью, он применяется для изготовления подавляющего большинства микроэлектронных приборов. В работах [5–7] сообщается о наблюдении резонанса Фано в полупроводниковых структурах с пленками пористого кремния (por-Si), легированными бором (акцепторной примесью). Как известно, пленки por-Si являются эффективными антиотражающими покрытиями, способствующими

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.

повышению КПД солнечных элементов и увеличению чувствительности оптических датчиков [8]. Применение резонанса Фано дает дополнительные возможности управления оптическими свойствами антиотражающих покрытий. Таким образом, применение резонанса Фано представляет интерес для перспективных приборов современной оптоэлектроники.

Целью данной работы является изучение взаимосвязи между параметрами технологического процесса изготовления и характеристиками резонанса Фано в пористых структурах на основе кремния. Следует отметить, что в литературе данному вопросу не уделяется должного внимания.

В данной работе исследовались две группы образцов. Для изготовления всех образцов в качестве подложки использовались кремниевые монокристаллические пластины p -типа проводимости, с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100).

Образцы первой группы содержали высоколегированный слой p -типа на поверхности подложки, который формировался термической диффузией бора. В качестве диффузанта использовался спиртовой раствор борной кислоты с концентрацией 9% (концентрация 9% соответствует предельной растворимости борной кислоты в этаноле). Раствор диффузанта наносился на фронтальную поверхность подложки и высушивался для удаления этанола. Затем пластины помещались в электрическую печь, где проводилась диффузия при температуре 1100 °С в течение $t_d = 5, 10$ и 20 минут для образцов № 1-1, № 1-2 и № 1-3, соответственно.

Образцы второй группы (№ 2-1, № 2-2, № 2-3, № 2-4, № 2-5 и № 2-6) содержали на поверхности подложки пленку por-Si , которая после выращивания легировалась бором аналогично первой партии. Пленка por-Si формировалась методом металл-стимулированного травления по технологии, использованной нами в работах [6, 7]. Использовалась двухэтапная технология металл-стимулированного травления. На первом этапе на поверхности подложки осаждались наночастицы Ag из раствора: Ag_2SO_4 (0.01 M): HF (46%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3 в течение 20 с. На втором этапе кремниевые пластины с наночастицами Ag помещались в раствор H_2O_2 (1.24 M): HF (46%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) с соотношением компонентов 1:0.5:0.25 в течение $t_2 = 2-25$ мин, в результате чего формировался пористый слой толщиной 0.5–6.5 мкм. Далее образцы отмывались в концентрированной азотной кислоте для удаления серебряных частиц со дна пор. После чего образцы отмывались в дистиллированной воде для удаления азотной кислоты и продуктов реакции. Затем на поверхность пленки

por-Si наносился раствор диффузанта с концентрацией 9% и проводилась термическая диффузия при температуре 1100 °С в течение 5, 10 и 20 минут для различных образцов.

Образцы обеих групп после диффузии отмывались в течение 15 минут в концентрированной HF (36%) для удаления образовавшегося боросиликатного стекла, а затем отмывались в дистиллированной воде.

Для исследования резонанса Фано измерялись спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра inVia (Renishaw). Возбуждение КРС осуществлялось лазером на длине волны 785 нм. Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии “на отражение”. Спектры КРС образцов без пленки por-Si и с пленкой por-Si представлены на рис. 1. Также для сравнения на рис. 1 представлен спектр КРС исходной подложки.

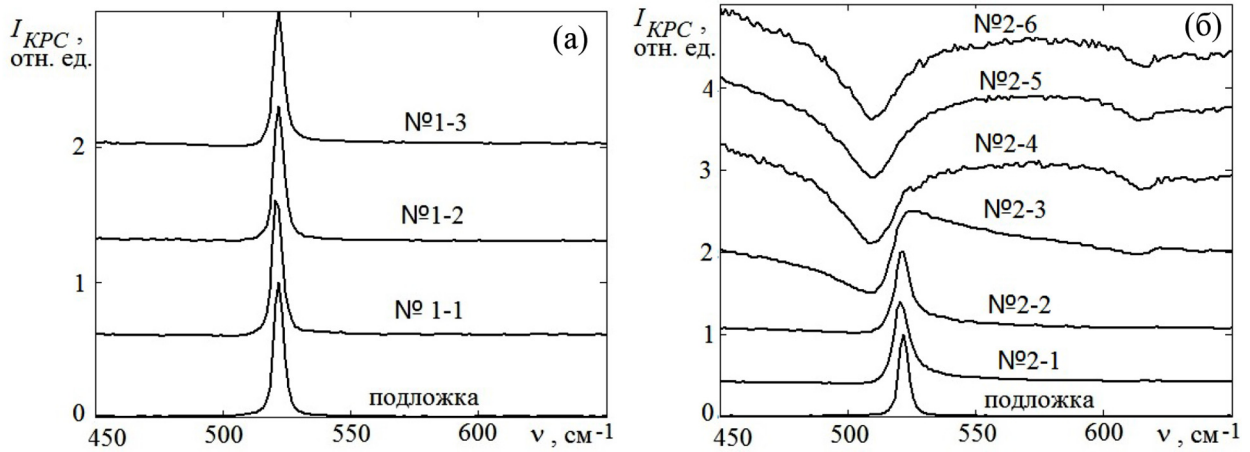


Рис. 1: Спектры КРС образцов без пленки por-Si (а) и с пленкой por-Si (б), а также исходной подложки.

С целью количественной оценки резонанса Фано проводилось моделирование спектральной линии КРС первого порядка кремния с помощью формулы:

$$I(\nu) = \frac{1}{(q^2 + 1)} \frac{(q + \Omega)^2}{(1 + \Omega^2)}, \quad (1)$$

где q – параметр Фано (безразмерная величина), Ω – безразмерная частота:

$$\Omega = (\nu - \nu_0)/\Gamma, \quad (2)$$

ν – текущее значение частоты, ν_0, Γ – положение и ширина спектральной линии резонанса Фано, соответственно [9].

На рис. 2 представлены экспериментальные спектры КРС вблизи линии первого порядка кремния образцов № 2-2, № 2-3, № 2-6 с разными характеристиками резонанса Фано q, ν_0, Γ , также символом (\odot) показан результат моделирования данной линии по формулам (1) и (2).

Численные значения величин q, ν_0, Γ для всех образцов представлены в табл. 1. Также в табл. 1 приведены параметры технологического процесса изготовления образцов: длительность второго этапа формирования пленки por-Si (t_2), длительность диффузии (t_d), а также толщина пленки por-Si (d).

Т а б л и ц а 1

Зависимость параметров резонанса Фано от особенностей технологического процесса изготовления экспериментальных образцов

№ обр.	Параметры образцов			Параметры резонанса Фано		
	t_2 , мин	d , мкм	t_d , мин	ν_0 , см^{-1}	Γ , см^{-1}	q , отн.ед.
Образцы без пленки por-Si						
№ 1-1	–	–	5	521	2	12
№ 1-2	–	–	10	521	1.6	8
№ 1-3	–	–	20	521	1.9	6.5
Образцы с пленкой por-Si						
№ 2-1	2	0.5	10	520	3.2	6
№ 2-2	5	1.3		520	3.9	4
№ 2-3	10	2.5		513	5.5	0.9
№ 2-4	15	3.8		511	12	0.15
№ 2-5	20	5.0		510	13	0.04
№ 2-6	25	6.5		510	13	0.01

Для образцов без пленки por-Si № 1-1 – № 1-3 наблюдается относительно небольшая асимметрия спектральной линии первого порядка кремния по сравнению с подложкой (рис. 1(а)). С увеличением длительности диффузии характеристики резонанса Фано изменяются относительно слабо (табл. 1).

Для образцов с пленками por-Si различной толщины при увеличении длительности диффузии t_d от 5 до 20 минут параметры резонанса Фано меняются незначительно (если сравнивать образцы с одинаковой толщиной пленки por-Si , изготовленные при различных t_d). В связи с данным обстоятельством в табл. 1 представлены результаты только для образцов, изготовленных при $t_d = 10$ мин. Для образцов с пленкой por-Si

резонанс Фано проявляется более заметно, о чем свидетельствует искажение формы линии первого порядка кремния вплоть до инверсии (рис. 1(б)). Также, по сравнению с образцами без пористой пленки, более заметно меняются параметры резонанса Фано (табл. 1).

Резонанс Фано в высоколегированном кремнии p -типа [10], а также в других твердотельных структурах [11] объясняется перекрытием континуума электронных возбуждений с дискретным фононным состоянием. В результате спектральная линия КРС первого порядка кремния становится несимметричной.

Величина параметра Фано q из формулы (1) характеризует отношение вероятности рассеяния дискретного состояния дырок к вероятности рассеяния континуума локально возбужденных оптических фононов, и зависит от концентрации акцепторной примеси [10]. Величина Γ из формулы (2) характеризует связь между локально возбужденными оптическими фононами и дискретным состоянием дырок проводимости, зависящим от концентрации акцепторной примеси. Положение пика собственного однофононного

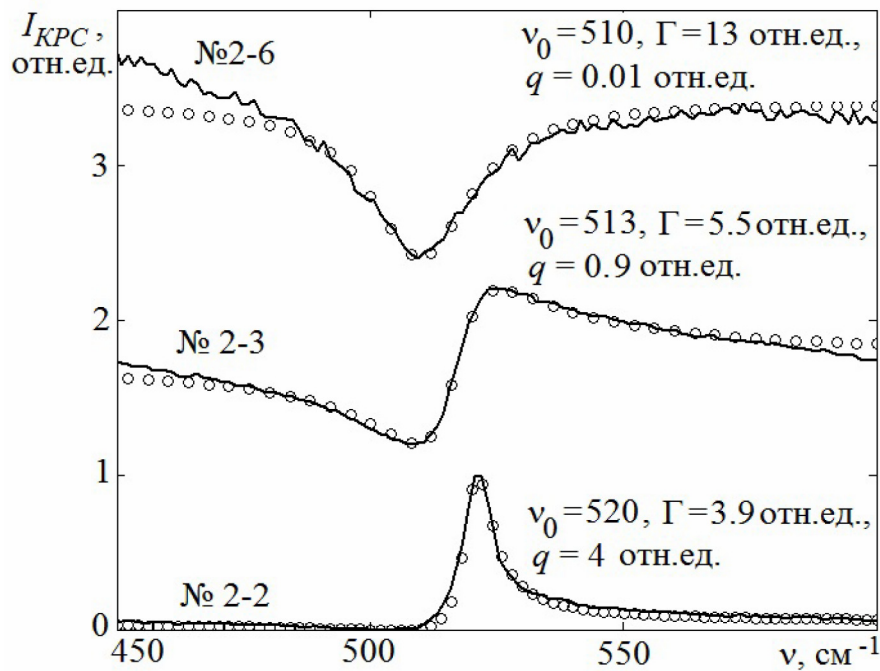


Рис. 2: Экспериментальные спектры КРС вблизи линии первого порядка кремния (сплошная линия) образцов № 2-2, № 2-3, № 2-6 с разными характеристиками резонанса Фано (q, ν_0, Γ), символом (○) показан результат моделирования спектральной линии по формулам (1) и (2).

комбинационного рассеяния ν_0 из формулы (2) смещается по мере увеличения концентрации акцепторной примеси [10].

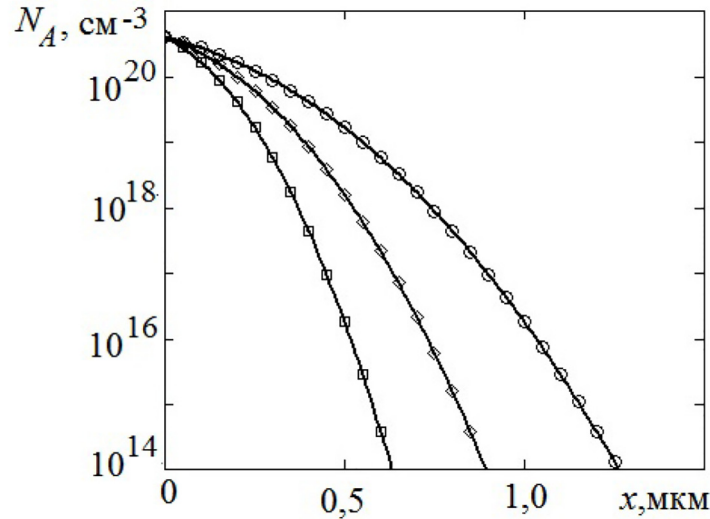


Рис. 3: Профили распределения концентрации акцепторной примеси для образцов без пленки por-Si при $t_d = 5$ мин (\square), $t_d = 10$ мин (\diamond) и $t_d = 20$ мин (\circ).

Из табл. 1 видно, что для образцов с пленкой por-Si с увеличением толщины пористого слоя снижается величина параметра q , возрастает ширина спектральной линии Γ и положение пика линии первого порядка сдвигается в низкочастотную сторону (величина ν_0 уменьшается). Причем, наиболее заметно резонанс Фано проявляется в образцах № 2-3 – № 2-6 с толщиной пленки por-Si 2,5–6,5 $\mu\text{м}$ (табл. 1, рис. 1(б)). Также для указанных образцов наблюдается инвертированная линия на частоте 615 см^{-1} , которая согласно [12] связана с примесью бора в кремнии (рис. 1(б)). Согласно [10, 11] наблюдаемая ситуация свидетельствует об усилении влияния концентрации акцепторной электрически активной примеси на характер КРС. Увеличение толщины слоя por-Si приводит к увеличению удельной поверхности образца за счет возрастания глубины пор, разделяющих кремниевые кристаллиты, в результате чего раствор диффузанта проникает на большую глубину внутрь образца. При термической диффузии, с увеличением толщины слоя por-Si область сосредоточения наиболее высокой концентрации акцепторной примеси ($1 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) распространяется на большую глубину (от 0,5 до 6,5 $\mu\text{м}$). Таким образом, увеличение толщины слоя por-Si , легированного акцепторной примесью до $1 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приводит к усилению проявления резонанса Фано на спектрах КРС. В образцах без пленки por-Si в результате термической диффузии тол-

щина области сосредоточения акцепторной примеси с концентрацией $1 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не превышает 0.55 мкм, что было установлено моделированием процесса диффузии по методике, описанной в [13]. Полученные в результате моделирования процесса диффузии профили распределения акцепторной примеси при значениях $t_d = 5, 10$ и 20 мин представлены на рис. 3. Поэтому для образцов без por-Si резонанс Фано проявляется слабее, чем для образцов с пористой пленкой.

В результате проведенных исследований установлено, что в полупроводниковых структурах с пленками por-Si , выращенных на монокристаллических кремниевых подложках, резонанс Фано проявляется сильнее по сравнению с монокристаллическим кремнием при одинаковом уровне легирования ($1 \cdot 10^{19} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Установлена взаимосвязь между параметрами технологического процесса изготовления полупроводниковой структуры и характеристиками резонанса Фано. Показано, что характеристики параметра Фано q, ν_0, Γ существенно зависят от толщины пленки por-Si , величина которой определяется длительностью травления. Данный результат может быть полезен для разработки полупроводниковых приборов, использующих резонанс Фано.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. F. Limonov, *Advances in Optics and Photonics* **13**(3), 703 (2021). <https://doi.org/10.1364/AOP.420731>.
- [2] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar, *Reviews of Modern Physics* **82**(3), 2257 (2010). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2257>.
- [3] Yi Yu, M. Heuck, Hao Hu, et al., *Applied Physics Letters* **105**(6), 061117 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4893451>.
- [4] K. Kato, K. Oguri, H. Sanada, et al., *AIP Advances* **5**(9), 097152 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4931393>.
- [5] А. В. Павликов, О. В. Рахимова, П. К. Кашкаров, *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, № 2, 77 (2018). <https://doi.org/10.3103/S0027134918020121>.
- [6] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **50**(2), 24 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1068335623020057>.
- [7] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **50**(7), 40 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623070096.

- [8] T. Dzhaфарov, A. Bayramov, Porous Silicon and Solar Cells. Handbook of Porous Silicon (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, edited by L. Canham), pp. 1479-1492. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_95.
- [9] М. В. Рыбин, И. С. Синев, К. Б. Самусев и др., Физика твердого тела **56**(3), 560 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783414030263>.
- [10] B. G. Burke, J. Chan, A. Keith, et al., Journal of Raman Spectroscopy **41**(12), 1759 (2010). <https://doi.org/10.1002/jrs.261>.
- [11] Л. А. Фальковский, Письма в ЖЭТФ **62**(3), 227 (1995).
- [12] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, M. Cardona, Physical Review B **9**(10), 4344 (1974).
- [13] А. И. Курносов, В. В. Юдин, *Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем* (Москва, Высшая школа, 1986).

Поступила в редакцию 3 мая 2024 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 24 сентября 2024 г.