

УДК 538.958; 535.8

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ С РЕЗОНАНСОМ ФАНО

Н. Н. Мельник¹, В. В. Трегулов², В. С. Хилов², Н. В. Рыбина³,
Н. Б. Рыбин³, Д. С. Косцов¹

Представлен новый способ изготовления плёнок аморфного кремния, в котором наблюдается резонанс Фано. Этот способ заключается в обработке пленки пористого кремния, легированной бором, импульсным лазерным излучением. Приведены результаты исследования изготовленных плёнок аморфного кремния методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

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

Резонанс Фано представляет собой универсальное физическое явление, наблюдаемое как в газовых средах, так и в твердотельных структурах. Это тип резонанса с асимметричным профилем, возникающего в результате интерференции двух волновых процессов [1–3].

В работе [4] сообщается о создании генератора третьей гармоники лазерного излучения на основе метаповерхности аморфного кремния с резонансом Фано. Отмечается, что такой генератор обладает более высокой эффективностью по сравнению с традиционно используемыми устройствами на основе материалов с высокой нелинейной восприимчивостью, таких как германий, арсенид галлия, арсенид алюминия-галлия, оксид цинка. Также в [4] отмечается, что созданная метаповерхность актуальна для задач нелинейной голографической визуализации, управления лазерным лучом, генерации запутанных фотонов спонтанным параметрическим преобразованием с понижением частоты. Метаповерхность исследуемых в [4] экспериментальных образцов образована массивом наноцилиндров из аморфного кремния эллиптической формы. Экспериментальные образцы, исследуемые в [4], изготавливались следующим образом. Сначала на стеклянной

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.

подложке методом химического осаждения из паровой фазы с плазменным усилением (PECVD) выращивалась пленка аморфного кремния. Затем с помощью электронно-лучевой литографии формировались наноцилиндры аморфного кремния.

В работах [5, 6] показана возможность использования подобной структуры на основе полупроводниковой метаповерхности с пленкой аморфного кремния, в которой реализуется резонанс Фано, для визуального обнаружения биологических нано- и микрочастиц (микроорганизмов). Для изготовления экспериментальных образцов использовались методы реактивного ионного травления [5, 6], электронно-лучевого испарения, PECVD, оптической фотолитографии.

Важно отметить, что применяемые в работах [4–6] технологические процессы требуют применения сложного и дорогостоящего оборудования. В связи с этим актуальна задача поиска более экономичных технологических способов формирования пленок аморфного кремния с резонансом Фано.

В данной работе впервые представлен новый способ получения пленки аморфного кремния с резонансом Фано, а также исследована морфология поверхности и спектры комбинационного рассеяния света экспериментальных образцов. Слой аморфного кремния формируется посредством лазерного облучения предварительно выращенной пленки пористого кремния (por-Si), легированной бором.

В качестве подложки использовалась монокристаллическая кремниевая пластина *p*-типа проводимости, с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). На ее поверхности методом двухэтапного металл-стимулированного травления выращивалась пленка por-Si. В ходе первого этапа на поверхности кремниевой пластины осаждались серебряные частицы из раствора: Ag_2SO_4 (0.01 M): HF (46%): $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3 в течение 20 с. На втором этапе пластина с серебряными частицами обрабатывалась в растворе H_2O_2 (1.24 M): HF (46%): $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (92%) с соотношением компонентов 1:0.5:0.25 в течение 60 мин. В результате формировалась пористая структура. Частицы Ag инициируют процесс образования пор в кремниевой пластине. В растворе, содержащем H_2O_2 и HF, частица Ag приобретает отрицательный электрический заряд (становится катодом), а кремний – положительный заряд (становится анодом). При этом на границе раздела Ag/Si кремний окисляется до SiO_2 . Присутствие HF способствует растворению слоя SiO_2 под частицей Ag. В результате частицы Ag проникают внутрь кремниевой пластины, формируя пористую структуру.

После выращивания пористой пленки образец отмывался в концентрированной азотной кислоте для удаления серебряных частиц со дна пор.

Далее проводилась термическая диффузия бора. Для этого на поверхность пленки por-Si наносился 2%-й спиртовой раствор H_3BO_3 , и после высушивания формировалась пленка диффузанта. Диффузия бора проводилась в электрической печи при температуре 1100°C в течение 30 минут. В результате на поверхности пленки por-Si формировался слой p -типа проводимости с высокой концентрацией акцепторной примеси (порядка 10^{20} см^{-3}). Подобная технология диффузионного легирования por-Si использовалась в [7] для формирования p - n -переходов и легированных слоев большой толщины. После диффузии образцы выдерживались в течение 5 минут в HF (46%) для удаления окисного слоя с поверхности.

Затем поверхность пленок por-Si обрабатывалась лазерными импульсами. Использовалась установка на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера YLPM-1-4x200-20-20 (IPG Photonics, Россия) с длиной волны излучения 1064 нм. Пластина с пленкой por-Si помещалась в кювету, заполненную изопропанолом ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Толщина слоя изопропанола над поверхностью образца составляла 5 мм. Применение изопропанола обусловлено минимизацией интенсивности процесса окисления поверхности кремниевых кристаллитов пленки por-Si . Лазерный луч сканировал поверхность пленки por-Si , обрабатываемая площадь составляла $5 \times 5\text{ мм}^2$. При этом длительность импульса лазерного излучения составляла 200 нс, частота следования импульсов – 20 кГц, скорость сканирования – 100 мм/с, шаг сканирования – 0.01 мм. Плотность энергии лазерного излучения E для облученных образцов № 2, № 3, № 4, составляла 0.30, 0.32, 0.41 Дж/см², соответственно. Было исследовано 6 образцов. Образец № 1 представляет собой структуру с пленкой por-Si после диффузии бора, не подвергавшуюся лазерному облучению.

Для изучения особенностей трансформации морфологии поверхности экспериментальных образцов под воздействием лазерного излучения проводились исследования методом растровой электронной микроскопии. Использовался электронный растровый микроскоп JSM-6610 LV (JEOL, Япония). На рис. 1 представлены изображения поверхности пленки por-Si образцов № 1 – № 4.

Для изучения оптических свойств поверхности экспериментальных образцов использовался метод комбинационного рассеяния света (КРС). Применялся спектрометр inVia (Renishaw, Великобритания). Возбуждение КРС осуществлялось твердотельным лазером на длине волны 785 нм. Спектры КРС измерялись в геометрии “отражение назад”.

Изображения поверхности пленки por-Si экспериментальных образцов № 1–№ 4, полученные с помощью электронного растрового микроскопа, представлены на рис. 1.

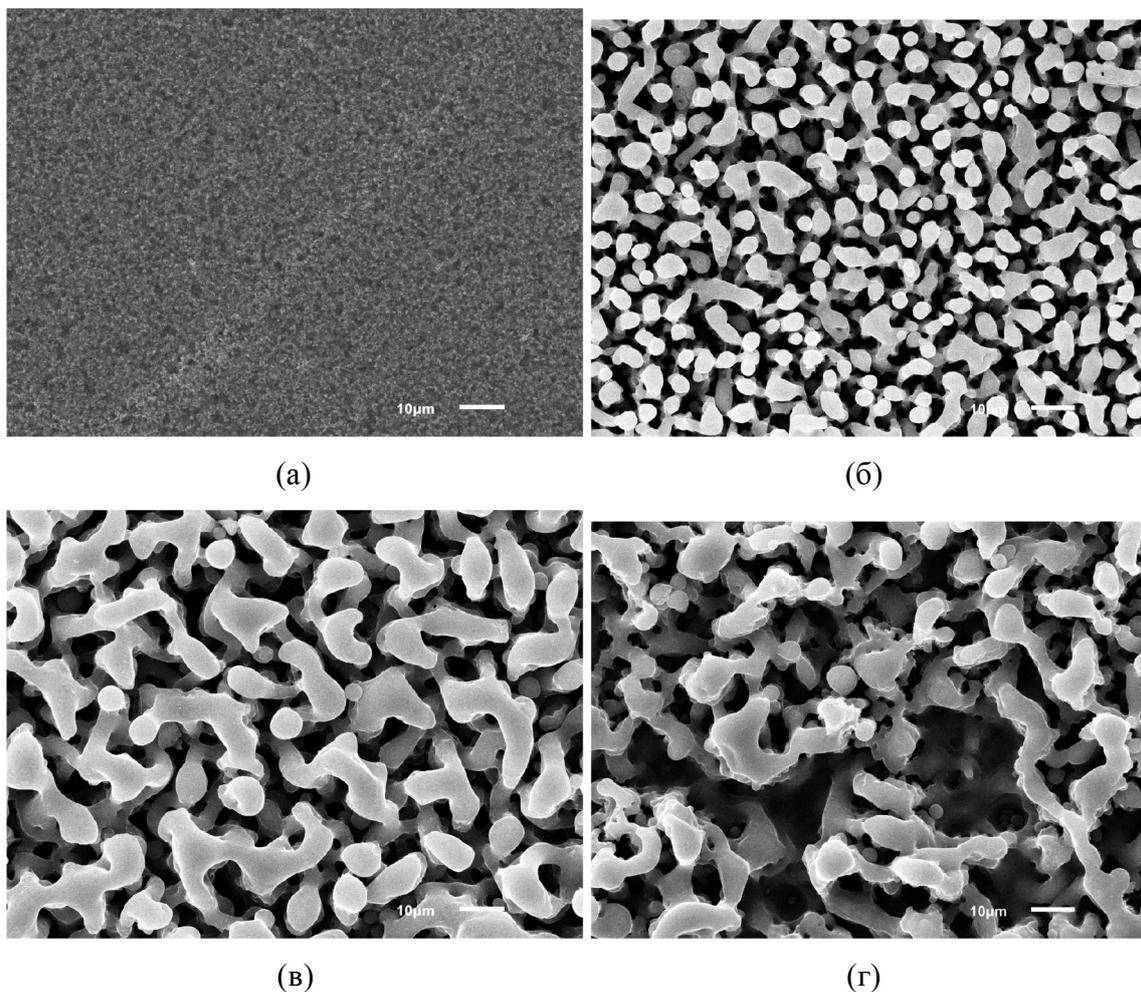


Рис. 1: Изображения пленки *por-Si* экспериментальных образцов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 4 (г), полученные с помощью электронного растрового микроскопа.

Лазерное облучение способствует увеличению размеров кремниевых кристаллитов и пор (рис. 1(б)–(г)) по сравнению с необлученной пленкой *por-Si* (рис. 1(а)). Наблюдаемая ситуация может объясняться плавлением поверхностного слоя пленки *por-Si* в результате воздействия достаточно длительных лазерных импульсов (200 нс).

Спектры КРС экспериментальных образцов представлены на рис. 2. С целью количественной оценки резонанса Фано проводилось моделирование спектральной линии КРС первого порядка кремния с помощью формулы:

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

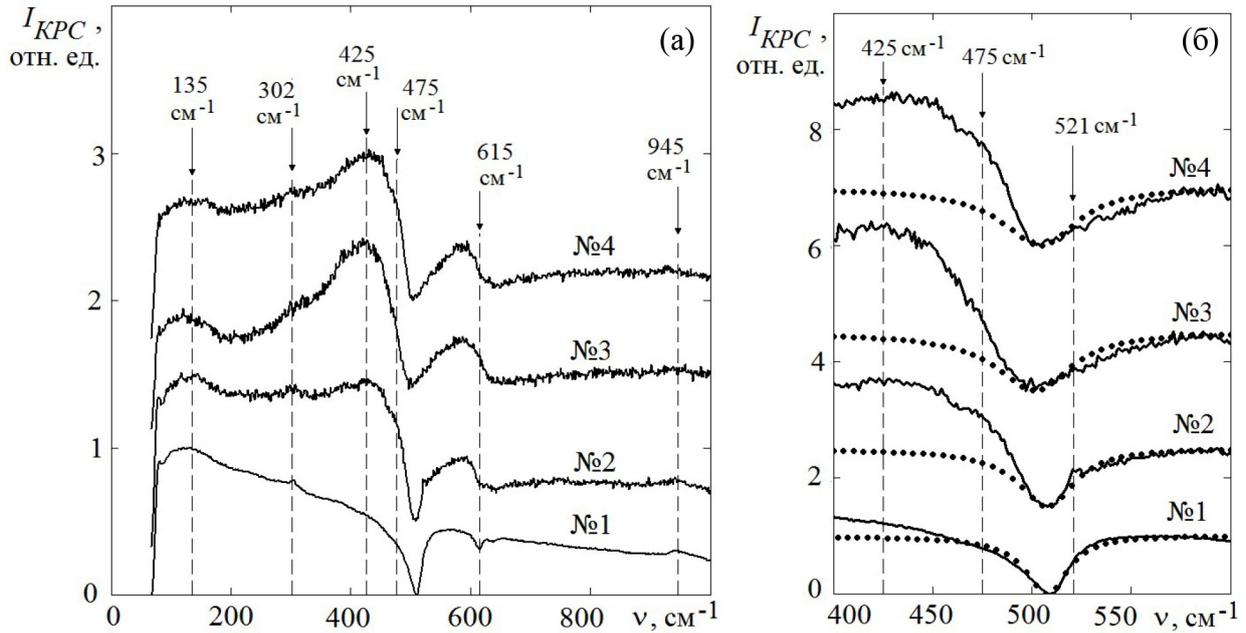


Рис. 2: Спектры комбинационного рассеяния света экспериментальных образцов № 1 – № 4 в диапазоне 70–1000 см^{-1} (а) и вблизи линии первого порядка кремния $\nu = 521 \text{ см}^{-1}$ (б), символом (•) показан результат моделирования с помощью формул (1) и (2).

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 [8].

Величины параметра Фано q из формулы (1), а также Γ из формулы (2) характеризуют отношение вероятности рассеяния дискретного состояния к вероятности рассеяния континуума локально возбужденных состояний, и зависят от концентрации акцепторной примеси [9]. Положение пика комбинационного рассеяния ν_0 из формулы (2) смещается в низкочастотную область по мере увеличения концентрации акцепторной примеси [9]. Для всех образцов значения величин q, ν_0, Γ , характеризующих влияние резонанса Фано на форму спектральной линии КРС первого порядка кремния, а также значения плотности энергии лазерного излучения E , представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры резонанса Фано спектральной линии КРС первого порядка кремния КРС в зависимости от плотности энергии облучения экспериментальных образцов

№ обр.	E , Дж/см ²	Параметры резонанса Фано		
		ν_0 , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	q
1	0	511	13	0.18
2	0.30	508	18	0.01
3	0.32	505	23	0.01
4	0.41	503	23	0.01

В спектре КРС образца № 1 присутствует линия 302 см⁻¹ (рис. 2(а)), характерная для монокристаллического кремния и обусловленная поперечным акустическим фоном второго порядка 2ТА [12]. Присутствие этой линии в спектре КРС образца № 1 свидетельствует о том, что в ходе металл-стимулированного травления и диффузии бора кристаллическая решетка кремния не претерпела серьезных нарушений [12]. При формировании слоя *por-Si* возникают нарушения дальнего порядка кристаллической структуры кремниевой пластины, в то время как ближний порядок заметно не нарушается. Также в спектре КРС образца № 1 присутствует линия 135 см⁻¹ (рис. 2(а)), соответствующая ТА – фону в аморфном кремнии [10, 11]. Наличие данной спектральной линии может быть объяснено нарушением дальнего порядка кремниевой пластины при формировании плёнки *por-Si* металл-стимулированным травлением.

В спектрах КРС образцов № 2 – № 4 (рис. 2(а)) наряду с линией 135 см⁻¹ отчетливо проявляется линия и 425 см⁻¹, соответствующая ТО фону в аморфном кремнии [10, 11]. Одновременно для указанных образцов контур спектральной линии 302 см⁻¹ заметно искажается по сравнению с образцом № 1, и ее интенсивность снижается. Согласно [10–12] это свидетельствует о сильной аморфизации структуры. Снижение интенсивности спектральной линии второго порядка кремния вблизи частоты 950 см⁻¹ для образцов № 2 – № 4 по сравнению с образцом № 2 (рис. 2(а)) согласно [11] также свидетельствует об аморфизации пленки *por-Si*.

Для образца № 1 спектральная линия КРС первого порядка кремния вблизи частоты 521 см⁻¹ (рис. 2, табл. 1) инвертирована и смещена в сторону низких частот. Эта ситуация объясняется возникновением резонанса Фано, и характерна для пленок *por-Si*, содержащих примесь бора с концентрацией порядка 10¹⁹ – 10²⁰ см⁻³ [13–15]. Также на спектре образца № 1 (рис. 2(а)) наблюдается инвертированная линия на частоте 615 см⁻¹, которая связана с примесью бора в кремнии [16]. Данная линия инвертирова-

на в результате проявления резонанса Фано. Также, на спектрах образцов № 2 – № 4 вблизи частоты 521 см^{-1} наблюдается инвертированная спектральная линия (рис. 2(а)), что также объясняется проявлением резонанса Фано.

На рис. 2(б) показаны спектры КРС исследуемых образцов вблизи линии первого порядка кремния, а также результат моделирования формы указанной линии с учетом резонанса Фано с помощью формул (1) и (2). Численные значения величин q , ν_0 , Γ представлены в табл. 1, откуда следует, что для образцов № 2 – № 4 резонанс Фано проявляется более заметно по сравнению с образцом № 1, так как величина q снижается (табл. 1). Важно отметить, что для образцов № 2 – № 4 по сравнению с образцом № 1 в низкочастотной области спектра КРС наблюдается более значительное различие экспериментального и модельного спектров (рис. 2(б)). Это связано с влиянием спектральной линии 475 см^{-1} , характерной для аморфного кремния, которая объясняется влиянием ГО-фонона [10, 11].

Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно представить следующую картину трансформации поверхности пленки por-Si в результате облучения лазерными импульсами. В результате воздействия достаточно длительных лазерных импульсов (200 нс) происходит плавление поверхностного слоя пленки por-Si , легированной бором. Об этом может свидетельствовать характер изменения морфологии образцов № 1 – № 4, прослеживаемый на рис. 1. Образцы при лазерном облучении находятся под слоем изопропанола. В связи с этим, после окончания действия лазерного импульса перекристаллизация пленки por-Si происходит очень быстро, за счет охлаждения под слоем жидкости. В результате монокристаллическая структура кремния полностью не восстанавливается, и на поверхности образуется аморфная пленка, о чем свидетельствует наличие на спектрах КРС образцов № 2 – № 4 линий 135 , 435 , 475 см^{-1} и снижение интенсивности линии 302 см^{-1} (рис. 2). Также, в спектры КРС образцов № 2 – № 4 (рис. 2) значительный вклад вносит инвертированная спектральная линия вблизи частоты 521 см^{-1} , что определяется резонансом Фано. По всей видимости, это обеспечивается вкладом в спектр КРС нанокристаллических кластеров кремния в аморфной пленке, в которых атомы кремния связаны с электрически активными (акцепторная примесь) атомами бора, в пользу этого также свидетельствует линия 615 см^{-1} [16].

Таким образом, показано, что в результате облучения пленки пористого кремния, легированной бором, лазерными импульсами длительностью 200 нс на длине волны 1064 нм происходит образование слоя аморфного кремния, в котором проявляется резонанс Фано. Данный способ формирования пленки аморфного кремния с резонансом

Фано является новым. Полученный результат актуален для реализации высокоэффективных генераторов гармоник лазерного излучения, задач нелинейной голографии, а также для визуального обнаружения микроорганизмов [4–6].

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] D. Hähnel, C. Golla, M. Albert, et al., *Light Sci. Appl.* **12**, 97 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41377-023-01134-1>.
- [5] Joo Hwan Ko, Jin-Hwi Park, Young Jin Yoo, et al., *Advanced Science* **10**(32), 2304310 (2023). <https://doi.org/10.1002/advs.202304310>.
- [6] Young Jin Yoo, Joo Hwan Ko, Gil Ju Lee, et al., *Advanced Materials* **34**(21), 2110003 (2022). <https://doi.org/10.1002/adma.202110003>.
- [7] Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, И. В. Грехов и др., *Письма в журнал технической физики* **25**(23), 72 (1999). <https://doi.org/10.1134/1.1262694>.
- [8] М. В. Рыбин, И. С. Синев, К. Б. Самусев и др., *Физика твердого тела* **56**(3), 560 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063783414030263>.
- [9] B. G. Burke, J. Chan, A. Keith, et al., *Journal of Raman Spectroscopy* **41**(12), 1759 (2010). <https://doi.org/10.1002/jrs.261>.
- [10] A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang, *J. Appl. Phys.* **78**, 6999 (1995). <http://dx.doi.org/10.1063/1.360468>.
- [11] K. Shrestha, V. C. Lopes, A. J. Syllaios, C. L. Littler, *Journal of Non-Crystalline Solids* **403**(1), 80 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.013>.
- [12] V. Lavrentiev, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Vosecek, *Phys. Status Solidi B* **247**(8), 2022 (2010). <https://doi.org/10.1002/pssb.200983932>.
- [13] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **50**(2), 24 (2023).

- [14] Н. Н. Мельник, В. В. Трегулов, Г. Н. Скопцова и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(7), 40 (2023). DOI: 10.3103/S1068335623070096.
- [15] 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>.
- [16] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, M. Cardona, Physical Review B **9**(10), 4344 (1974).

Поступила в редакцию 3 мая 2024 г.

После доработки 23 сентября 2024 г.

Принята к публикации 1 октября 2024 г.