

УДК 538.958:535.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИНФОРМАЦИОННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Н. В. Рыбина, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0003-0377-5605, e-mail: pgnv@mail.ru

Н. Б. Рыбин, к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0003-2000-0158, e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

В. В. Трегулов, к.т.н., доцент кафедры ОиТФиМПФ РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия;
orcid.org/0009-0001-1441-6918, e-mail: trwww@yandex.ru

Г. Н. Скопцова, старший преподаватель, научный сотрудник кафедры ОиТФиМПФ РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, Россия;
orcid.org/0009-0009-6224-7555, e-mail: Skorpcova_galya@mail.ru

Представлены результаты исследования влияния термического отжига и диффузии на информационно-корреляционные свойства поверхностей пленок пористого кремния, сформированного методом металл-стимулированного травления на монокристаллической кремниевой подложке. Исследования поверхности пленки пористого кремния производились методами растровой электронной микроскопии, двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом и средней взаимной информации. По результатам исследований показано, что режимы термических обработок оказывают влияние на особенности морфологии пленок пористого кремния на микронном и субмикронном масштабах.

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

DOI: 10.21667/1995-4565-2023-84-207-214

Введение

Пленки пористого кремния (por-Si) в настоящее время являются перспективными структурами, имеющими возможности применения в различных областях микро- и нанoeлектроники. Одним из методов получения пленок пористого кремния (por-Si) является металл-стимулированное травление [1, 2]. В технологии изготовления полупроводниковых приборов важное место занимают операции, связанные с воздействием высоких температур. Так, в работе [3] сообщается о стабилизации спектров фотолюминесценции пленок por-Si, выращенных методом электрохимического травления за счет термического отжига в диапазоне температур 400 – 500 °С. Отжиг при более высоких температурах (1000 – 1100 °С) интенсифицирует окисление por-Si, что дает дополнительную возможность управления его оптическими свойствами [4]. В работах [5–7] сообщается о создании p-n-переходов в пленках por-Si методом термической диффузии фосфора или бора при температурах 1000 – 1100 °С. Воздействие термообработок приводит к трансформации морфологии пленок por-Si [8]. Следует отметить, что большинство публикаций посвящено исследованию влияния термообработок на структурные свойства пленок por-Si, изготовленных методом анодного электрохимического травления, в то время как пленкам, полученным металл-стимулированным травлением, уделяется меньше внимания.

Для анализа изменения структурных свойств пленок por-Si под действием различных типов воздействий целесообразно применять методы исследования информационно-корреляционных свойств поверхности по изображениям морфологии. Перспективными для этих целей методами являются двумерный флуктуационный анализ с исключенным трендом (2D detrended fluctuation analysis, 2D DFA) и метод средней взаимной информации (СВИ) [9–

12]. Метод 2D DFA позволяет получить зависимость флуктуационной функции от масштаба, из которой находятся следующие величины: корреляционный вектор (соответствует периоду гармонических составляющих поверхности), скейлинговый показатель (определяет тип корреляций). Метод СВИ позволяет получить распределение взаимной информации, по которому оцениваются степень упорядоченности и информационная емкость структуры поверхности.

Целью данной работы являлось исследование влияния режимов термических обработок пленок por-Si , выращенных металл-стимулированным травлением, на информационно-корреляционные свойства их поверхности с помощью методов СВИ и 2D DFA.

Объекты исследования

В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые пластины p -типа с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пленка por-Si изготавливалась методом двухэтапного металл-стимулированного травления. Сначала 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 %) с соотношением компонентов 1:0,1:0,3 в течение 30 с. Далее пластина погружалась в раствор: H_2O_2 (1,24 М), HF (46 %), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92 %) с соотношением компонентов 1:0,5:0,25 и выдерживалась 20 мин. После формирования пористой структуры образцы отмывались в дистиллированной воде и в концентрированной азотной кислоте для удаления серебряных частиц из пор.

Термический отжиг образцов производился в диапазоне температур (T) 400 – 1100 °С, в течение времени (t) 10, 60 и 90 мин. Диффузия фосфора в пленку por-Si осуществлялась при $T = 1100$ °С и $t = 10$ мин. Отжиг и диффузия проводились в электрической печи с термостатом, который поддерживал постоянное значение температуры T в течение заданного времени t . Пленка диффузанта на поверхности пленки por-Si формировалась из 5 %-го спиртового раствора H_3PO_4 . Режимы термообработки для исследованных в данной работе образцов представлены в таблице 1. После термообработок образцы отмывались в HF для удаления с поверхности окисных пленок.

Таблица 1 – Режимы термообработки экспериментальных образцов

Table 1 – Heat treatment modes for experimental samples

№	Режимы термообработки		
	T , °С	t , мин	тип термообработки
1	без термообработки		без термообработки
	400	10	отжиг
	500	10	отжиг
	600	10	отжиг
	700	10	отжиг
	800	10	отжиг
	900	10	отжиг
	1000	10	отжиг
	1100	10	отжиг
2	1000	60	отжиг
3	1000	90	отжиг
4	1100	10	диффузия

Экспериментальные исследования и результаты

Исследования морфологии пленок por-Si проводились методом растровой электронной микроскопии. С помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония) были исследованы особенности строения фронтальной поверхности пленок por-Si экспериментальных образцов. Изучение морфологии образцов проводили в режиме вторичной

электронной визуализации (SEI) с ускоряющим напряжением 30 кВ. В результате исследований было установлено, что для образцов без отжига и с отжигом при $T = 400 - 1100$ °С и $t = 10$ мин структура фронтальной поверхности заметно не отличалась, поэтому они были объединены в одну группу № 1. В связи с данным обстоятельством на рисунке 1, а представлено изображение поверхности образца с пленкой por-Si без термообработки. Поверхность указанных образцов образована кластерами кремниевых кристаллитов размером $0,2 - 1$ мкм (рисунки 1, а – в). Диффузия приводит к существенному изменению структуры поверхности пленки por-Si, размеры кристаллитов и пор заметно увеличиваются (рисунок 1, г).

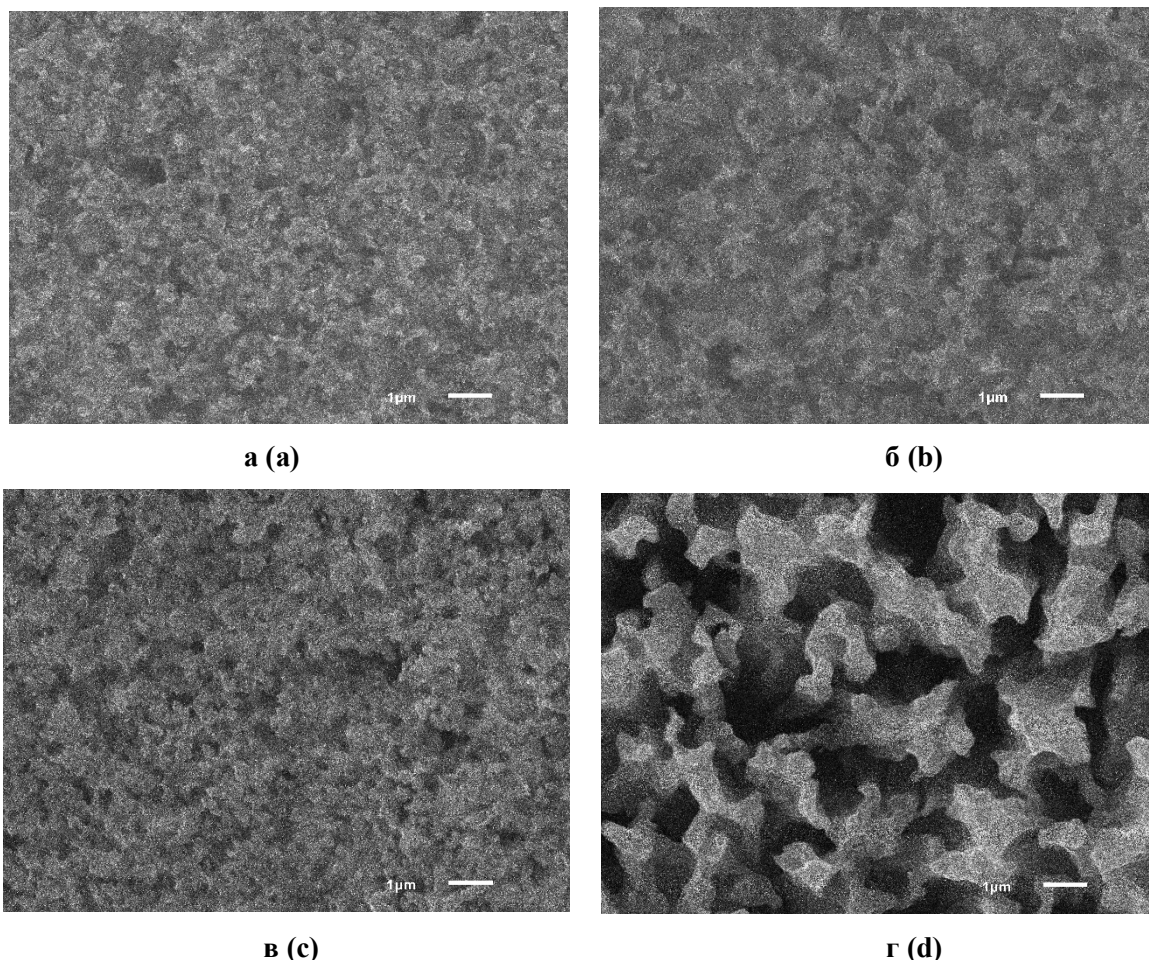


Рисунок 1 – Изображения поверхности пленок por-Si, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: а – без отжига; б – после отжига при $T = 1000$ °С и $t = 60$ мин; в – после отжига при $T = 1000$ °С и $t = 90$ мин; г – после диффузии при $T = 1100$ °С и $t = 10$ мин
Figure 1 – Images of por-Si films surfaces obtained using scanning electron microscope: a – without annealing; b – after annealing at $T = 1000$ °С and $t = 60$ min; c – after annealing at $T = 1000$ °С and $t = 90$ min; d – after diffusion at $T = 1100$ °С and $t = 10$ min

Результаты исследования методом двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом

Зависимость флуктуационной функции F от пространственного масштаба s позволяет определить структурную сложность поверхности. По тангенсу угла наклона зависимости $\lg(F)$ от $\lg(s)$ рассчитывается скейлинговый показатель a , характеризующий тип корреляций в структуре ($a \leq 0,5$ – низкоррелированные системы, $0,5 < a < 2$ – длительные корреляции, $a = 2$ – строго гармонические сигналы). По перегибам зависимости $\lg(F)$ от $\lg(s)$ рассчитываются корреляционные векторы, соответствующие периодам гармонических составляющих в структуре [9, 10].

На рисунке 2, а показан график зависимости флуктуационной функции F от масштаба s для образцов группы № 1 с наглядным определением значений корреляционных векторов и скейлинговых показателей. На рисунке 2, б представлены зависимости $\lg(F)$ от $\lg(s)$ для всех образцов с целью их сравнения. Можно сказать, что все образцы имели схожую тенденцию в изменении корреляционных свойств. Наблюдалось два характерных линейных участка на зависимости $\lg(F)$ от $\lg(s)$, из которых рассчитывались скейлинговые показатели a_1 и a_2 . Полученные данные представлены в таблице 2.

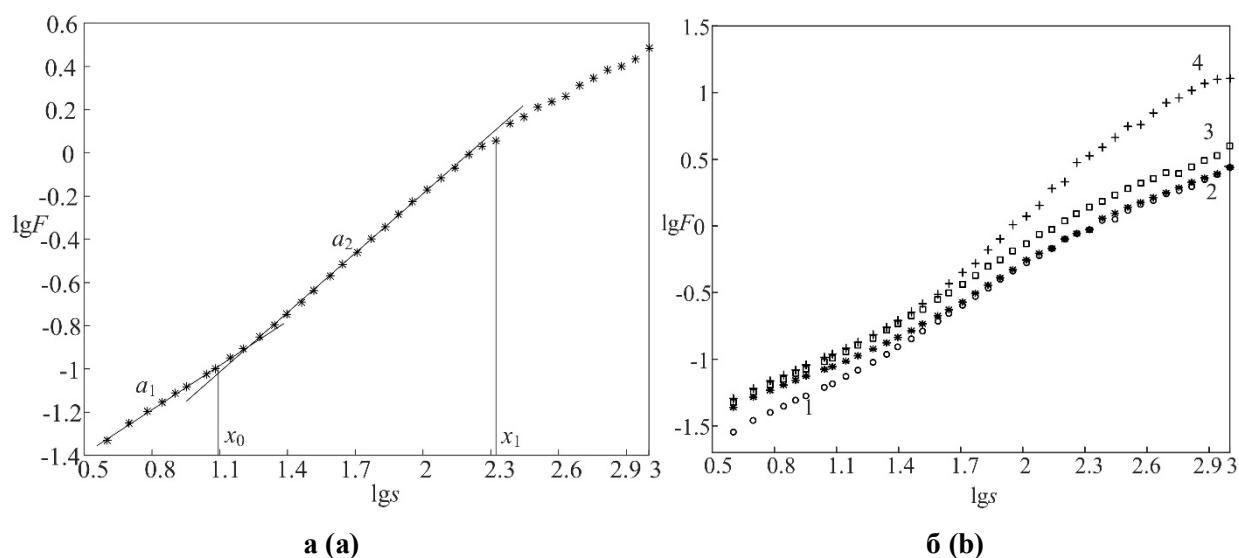


Рисунок 2 – Зависимость флуктуационных функций от масштаба: а – для образца № 1 с определением скейлинговых показателей и корреляционных векторов; б – для образцов № 1-4
Figure 2 – Dependence of fluctuation functions on scale: a – for sample No. 1 with determination of scaling indices and correlation vectors; b – for samples No. 1-4

Скейлинговый показатель a_1 получился для образцов № 1 – 3 практически одинаковым (0,67 – 0,70). Заметные отличия наблюдаются для образца № 4 ($a_1=0,79$). Для всех образцов эти значения соответствуют хаотическому типу структуры. Вероятно, это связано с мелкими флуктуациями рельефа поверхности на субмикронных масштабах. После перегиба функции на масштабе x_0 скейлинговый показатель возрастает до значений $a_2 = 0,90 – 1,15$ соответственно для образцов № 1 – 4. Указанные значения связаны с дальнедействующими корреляциями в рельефе поверхности (на масштабах единиц микрометров). Вероятно, что на таких масштабах проявляется влияние крупных особенностей рельефа – расположения пор.

Корреляционный вектор x_0 можно считать масштабом перехода от одного вида корреляций к другому.

Таблица 2 – Параметры, полученные методами двумерного флуктуационного анализа с исключенным трендом и средней взаимной информации

Table 2 – Parameters Obtained by Two-Dimensional Detrended Fluctuation Analysis and Average Mutual In-formation

№	Скейлинговый показатель	Корреляционный вектор $\pm 0,03$, мкм	СВИ	МВИ
1	$a_1=0,70$; $a_2=0,90$	$x_0=0,146$; $x_1=1,43$	0,0009	0,547
2	$a_1=0,67$; $a_2=0,93$	$x_0=0,136$; $x_1=1,49$	0,0008	0,515
3	$a_1=0,70$; $a_2=1,00$	$x_0=0,192$; $x_1=1,50$; $x_2=3,80$	0,0010	0,573
4	$a_1=0,79$; $a_2=1,15$	$x_0=0,231$; $x_1=1,36$; $x_2=3,80$; $x_3=2,42$	0,0067	0,681

Другие корреляционные векторы (x_1 , x_2 , x_3) связаны с наличием гармонических составляющих в структуре, то есть характеризуют периоды в расположении особенностей рельефа, преимущественно пор, в пористом кремнии. В частности, значение вектора x_1 близко для всех образцов (1,36 – 1,50 мкм). Если посмотреть на изображения РЭМ всех образцов, то

масштаб 1,50 мкм наблюдается только для образца № 4 как характерный размер пор. Несмотря на то, что для других образцов визуально это трудно оценить, этот корреляционный вектор, характеризующий размеры пор, присутствует во всех образцах. Таким образом, метод 2D DFA позволяет найти корреляции в сложных неупорядоченных структурах.

Образцы № 1 и № 2 имеют наиболее похожие флуктуационные функции, особенно на крупных масштабах. Рассчитанные корреляционные параметры, представленные в таблице 2, совпадают с учетом погрешности. То есть можно заключить, что отжиг при температуре 1000 °С в течение 60 мин существенного влияния на структуру не оказывает.

Более заметное влияние на структуру поверхности оказывает отжиг при температуре 1000 °С в течение 90 мин (образец № 3). И еще более существенно меняет корреляционные параметры диффузия при температуре 1100 °С в течение 10 мин (образец № 4). При этом можно заметить, что для образцов № 3 и № 4 появляется новый корреляционный вектор, причем одинаковый, $\lambda_2 = 3,8$ мкм. Это объясняется появлением более крупных пор за счет интенсивного окисления кремниевых кристаллитов при указанных выше технологических условиях. То есть, несмотря на разные способы термообработки данных образцов, они обладают одинаковыми корреляционными свойствами на этом масштабе.

Таким образом, по мере усиления действия термообработки увеличивается упорядоченность структуры поверхности образцов, то есть усиливаются корреляции в структуре.

Результаты исследования методом средней взаимной информации

По результатам исследования экспериментальных образцов методом СВИ, все они попадают в категорию низкой упорядоченности ($\text{СВИ} < 0,02$) и средней информационной емкости, которая определяется значением максимальной взаимной информации (МВИ) ($0,5 < \text{МВИ} < 0,7$) [9, 11, 12].

Для образцов № 1-3 значения СВИ практически равные (0,0008-0,0010). У образца № 4 по сравнению с остальными значение СВИ гораздо выше (0,0067). Это говорит о самой высокой упорядоченности среди исследованных образцов.

Аналогичная картина наблюдается в значениях МВИ: для образцов № 1-3 значения МВИ меняются незначительно, для образца № 4 МВИ увеличивается более существенно.

Если сравнить все полученные двумя методами информационно-корреляционные характеристики (рисунок 3), то наблюдается общая тенденция в их изменении. То есть, оба метода выявляют общие закономерности. Технология обработки с помощью термического отжига наиболее заметно влияла на информационно-корреляционные свойства при температуре отжига 1000 °С в течение 90 мин. Самое большое влияние на структуру поверхности оказала диффузия фосфора.

Трансформация структуры пленки пористого кремния в результате термических обработок, имеет сложный характер. Влияние отжига на структуру поверхности пленки пористого кремния наиболее заметно проявляется при температуре 1000 °С в течение 90 мин. Наличие большего количества корреляционных векторов и более высокой степени упорядоченности в структуре пленки por-Si после диффузии, по сравнению с другими образцами может быть следствием того, что por-Si характеризуется существенным разбросом размеров кремниевых кристаллитов. На микрометровом масштабе заметные изменения структуры при диффузии проявляются вследствие интенсивного окисления поверхности пленки por-Si под действием термического разложения H_3PO_4 [5]. В ходе этого процесса на поверхности пленки por-Si образуется фосфоросиликатное стекло [5], удаляемое в последствие отмывкой в HF . В результате наиболее мелкие субмикронные кластеры кремниевых кристаллитов окисляются и удаляются в ходе отмывки в HF . Следует отметить, что для всех образцов общим является корреляционный вектор на масштабе 1,50 мкм, характеризующий средний размер пор.

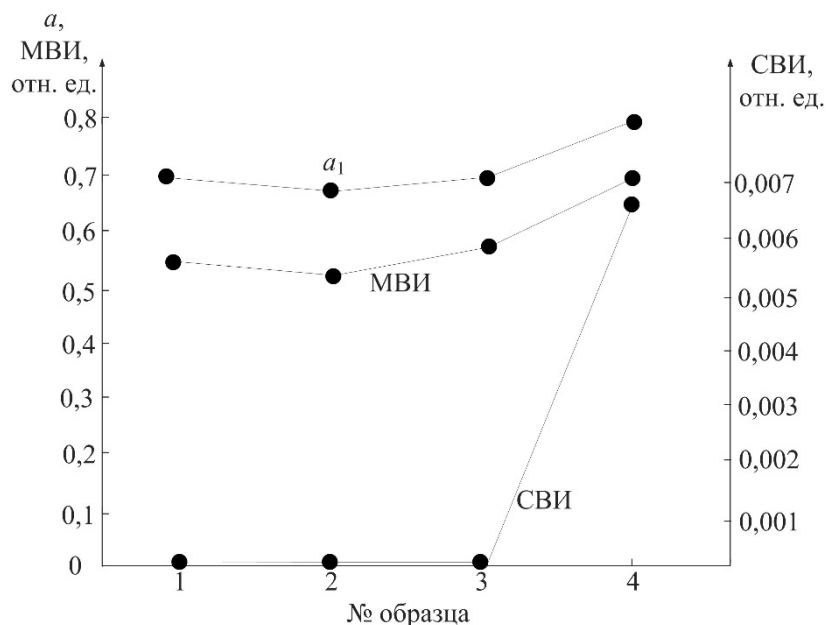


Рисунок 3 – Сравнение информационно-корреляционных характеристик исследованных образцов
Figure 3 – Comparison of information-correlation characteristics of the samples studied

Заключение

Таким образом, режимы термических обработок оказывают заметное влияние на особенности морфологии и информационно-корреляционные характеристики пленок пористого кремния, сформированных металл-стимулированным травлением на микронном и субмикронном масштабах. Полученные результаты могут представлять интерес для создания солнечных элементов на основе кремния с антиотражающей пленкой *por-Si*.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина.

Библиографический список

1. Li J.Y., Hung C.H., Chen C.Y. Hybrid black silicon solar cells textured with the interplay of copper-induced galvanic displacement // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. No. 1. P. 1-10.
2. Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, Padmasuvarna R. Study of the Properties of the Porous Silicon Synthesized by Ag Assisted Electrolysis Etching. International Letters of Chemistry // Physics and Astronomy. 2016. Vol.71. P. 40-48.
3. Huajie Chen and Xiaoyuan Hou. Passivation of porous silicon by wet thermal oxidation // Journal of Applied Physics. 1996. No 79. P. 3282.
4. Korotchenkov G. Porous Silicon from Formation to Application. V.1. Formation and Properties, edited by G. Korotchenkov, 2016. London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group. 423 p.
5. Астрова Е. В., Воронков В. Б., Грехов И. В., Нащекин А. В., Ткаченко А. Г. Глубокое диффузионное легирование макропористого кремния // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 23. С. 72-79.
6. Трегулов В. В., Литвинов В. Г., Ермачихин А. В. Механизмы токопрохождения в диодной структуре с p^+-p -переходом, сформированным термической диффузией фосфора из пленки пористого кремния // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60. № 9. С. 94-99.
7. Мельник Н. Н., Трегулов В. В., Скопцова Г. Н., Иванов А. И., Косцов Д. С. Свойства p - n перехода, сформированного в пленке пористого кремния, выращенной металл-стимулированным травлением // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2022. № 9. С.3-10.
8. Aggarwal, G., Mishra, P., Joshi, B. et al. Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques // J. Porous Mater. 2014. No. 21. P. 23-29.
9. Вихров С. П., Рыбина Н. В., Бодягин Н. В., Рыбин Н. Б., Алпатов А. В. Самоорганизующиеся структуры в электронике: монография. Рязань: ИП Жуков В.Ю., 2017. 168 с.

10. Алпатов А. В., Вихров С. П., Гришанкина Н. В., Мурсалов С. М. Исследование структурной сложности профиля поверхности материалов с применением метода 2D флуктуационного анализа с исключенным трендом // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 42. С. 12-20.

11. Луняков А. Е., Рыбина Н. В., Рыбин Н. Б. Исследование зависимости корреляционных свойств наноструктурированных поверхностей от параметров их рельефа // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2016. № 58. С. 153-158.

12. Рыбина Н. В., Алпатов А. В., Рыбин Н. Б. Критерии определения структурной сложности поверхности // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2020. № 73. С. 139-146.

UDC 538.958:535.8

STUDY OF HEAT TREATMENT MODES INFLUENCE ON INFORMATION-CORRELATION PROPERTIES OF POROUS SILICON FILM SURFACE

N. V. Rybina, Ph.D. (Phys. and Math.), associate professor, associate professor, Department of Micro- and Nanoelectronics, RSREU, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0003-0377-5605, e-mail: pgnv@mail.ru

N. B. Rybin, Ph.D. (Phys. and Math.), associate professor, associate professor, Department of Micro- and Nanoelectronics, RSREU, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0003-2000-0158, e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

V. V. Tregulov, Ph.D. (Tech.), associate professor, department of Physics, RSU named for S. Yesenin, Ryazan, Russia;

orcid.org/0009-0001-1441-6918, e-mail: trww@yandex.ru

G. N. Skoptsova, senior lecturer, research assistant, department of Physics, RSU named for S. Yesenin, Ryazan, Russia;

orcid.org/0009-0009-6224-7555, e-mail: Skopcova_galya@mail.ru

The results of studying the influence of thermal annealing and diffusion on information-correlation properties of porous silicon films surfaces formed by metal-assisted etching on a single-crystal silicon substrate are presented. Studies of porous silicon film surface were carried out by scanning electron microscopy, two-dimensional detrended fluctuation analysis, and average mutual information. According to the research results, heat treatment regimes are shown to affect morphology features of porous silicon films in micron and submicron scales.

Keywords: porous silicon, metal-assisted etching, thermal annealing, diffusion, scanning electron microscopy.

DOI: 10.21667/1995-4565-2023-84-207-214

References

1. Li J. Y., Hung C. H., Chen C. Y. Hybrid black silicon solar cells textured with the interplay of copper-induced galvanic displacement. *Scientific Reports*. 2017, vol.7, no.1, pp. 1-10.

2. Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, Padmasuvarna R. Study of the Properties of the Porous Silicon Synthesized by Ag Assisted Electrolysis Etching. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 2016, vol.71, pp. 40-48.

3. Huajie Chen and Xiaoyuan Hou. Passivation of porous silicon by wet thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*. 1996, no. 79, pp. 3282.

4. Korotchenkov G. *Porous Silicon from Formation to Application. V.1. Formation and Properties*, edited by G. Korotchenkov, 2016. London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group. 423 p.

5. Astrova E. V., Voronkov V. B., Grekhov I. V., Nashchekin A. V., Tkachenko A. G. Glubokoe difuzionnoe legirovanie makroporistogo kremniya. *Pis'ma v ZHTF*. 1999, vol. 25, issue 23, pp. 72-79. (in Russian).

6. **Tregulov V. V., Litvinov V. G., Ermachihin A. V.** Mekhanizmy tokoprohozhdeniya v diodnoj strukture s n^+ - p -perekhodom, sformirovannym termicheskoj diffuziej fosfora iz plenki poristogo kremniya // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika*. 2017, vol. 60, no. 9, pp. 94-99. (in Russian).

7. **Mel'nik N. N., Tregulov V. V., Skopcova G. N., Ivanov A. I., Koscov D. S.** Svojstva p - n -perekhoda, sformirovannogo v plenke poristogo kremniya, vyrashchennoj metall-stimulirovannym travleniem. *Kratkie soobshcheniya po fizike FLAN*. 2022, no. 9, pp. 3-10. (in Russian).

8. **Aggarwal G., Mishra P., Joshi B. et al.** Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques. *J. Porous Mater.* 2014, no. 21, pp. 23-29.

9. **Vihrov S. P., Rybina N. V., Bodyagin N. V., Rybin N. B., Alpatov A. V.** *Samoorganizuyushchiesya struktury v elektronike: monografiya*. Ryazan': IP Zhukov V. Yu. 2017, 168 p. (in Russian).

10. **Alpatov A. V., Vihrov S. P., Grishankina N. V., Mursalov S. M.** Issledovanie strukturnoj slozhnosti profilja poverhnosti materialov s primeneniem metoda 2D fluktuacionnogo analiza s iskluchennym trendom. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2012, no. 42, pp. 12-20. (in Russian).

11. **Lunjakov A. E., Rybina N. V., Rybin N. B.** Issledovanie zavisimosti korrelyacionnyh svojstv nanostrukturirovannyh poverhnostej ot parametrov ih rel'efa. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2016, no. 58, pp. 153-158. (in Russian).

12. **Rybina N. V., Alpatov A. V., Rybin N. B.** Kriterii opredelenija strukturnoj slozhnosti poverhnosti. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2020, no. 73, pp. 139-146. (in Russian).