

УДК 538.958:535.8

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ ДИАГРАММЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СТРУКТУРЫ СО СФОРМИРОВАННОЙ МЕТАЛЛ-СТИМУЛИРОВАННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ ПЛЕНКОЙ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

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

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

Представлены результаты исследования частотной зависимости вольт-фарадных характеристик полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, выращенной методом металл-стимулированного травления. Разработана модель зонной диаграммы. Исследовано влияние режимов термического отжига на характер проявления режима инверсии проводимости.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное травление, термический отжиг, вольт-фарадные характеристики, ловушки с глубокими энергетическими уровнями, зонная диаграмма.

DOI: 10.21667/1995-4565-2023-86-172-178

Введение

Одним из важнейших свойств пористого кремния (por-Si) является сильно развитая поверхность. Причем наиболее высокие значения удельной площади поверхности имеют пленки por-Si, сформированные методом металл-стимулированного травления. Такие пленки por-Si отличаются наиболее низкой отражательной способностью поверхности. Это делает актуальным их применение при изготовлении фотоэлектрических приемников излучения в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах [1, 2]. Также пленки por-Si, сформированные металл-стимулированным травлением, актуальны для изготовления компактных литий-ионных аккумуляторов, высокоэффективных термопреобразователей, активных подложек, реализующих эффект гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР, SERS), который способствует повышению чувствительности молекулярного анализа сложных органических соединений на несколько порядков величины [3-5]. В то же время исследованию электрофизических свойств полупроводниковых структур, в которых пленка por-Si выращена металл-стимулированным травлением на поверхности монокристаллической кремниевой пластины, уделяется мало внимания. В связи с указанными обстоятельствами изучение электрофизических свойств пленок por-Si, изготовленных металл-стимулированным травлением, является актуальной задачей.

В наших работах [6-7] было показано, что полупроводниковая структура с пленкой por-Si, выращенной металл-стимулированным травлением на кремниевой монокристаллической подложке p-типа (por-Si/p-Si), обладает выпрямляющими свойствами, и была предложена модель зонной диаграммы.

Целью данной работы является разработка уточненной модели зонной диаграммы обсуждаемой полупроводниковой структуры на основе результатов исследования вольт-

фарадных характеристик, измеренных при разных частотах. Также в работе проанализировано влияние термического отжига на особенности зонной диаграммы.

Экспериментальная часть

Технология изготовления экспериментальных образцов

Для изготовления экспериментальных образцов полупроводниковой структуры por-Si/p-Si использовались монокристаллические кремниевые подложки p -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). На первом этапе формирования пленки por-Si на фронтальной поверхности кремниевой подложки осаждались серебряные частицы 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. На втором этапе подложки с частицами серебра погружались в раствор состава 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 выдерживались 20 мин, в результате чего на фронтальной поверхности подложки формировалась пленка por-Si . Затем образцы отмывались в дистиллированной воде для удаления из пор компонентов травителя и продуктов химической реакции. Далее с целью удаления со дна пор частиц серебра образцы отмывались в концентрированной азотной кислоте при нагревании.

Часть образцов после формирования пленки por-Si подвергалась термическому отжигу в диапазоне температур (T) 400 – 1100 °С в течение времени (t) 10 и 60 мин. Режимы отжига представлены в таблице. После отжига образцы отмывались в HF для удаления с поверхности оксида кремния. Для проведения электрических измерений формировались индиевые омические контакты к пленке por-Si и кремниевой подложке на противоположных поверхностях полупроводниковой структуры.

Влияние режимов отжига экспериментальных образцов на величину напряжения начала инверсии U при частоте измерительного сигнала 1 МГц и толщину области 1 полупроводниковой структуры d (см. зонную диаграмму)

The effect of annealing modes of experimental samples on voltage magnitude of the inversion beginning U at the frequency of measuring signal of 1 MHz and thickness region 1 of semiconductor structure d (see band diagram)

№ обр.	Режим отжига		$U_{\text{ИНВ}}$, В ($f=1$ МГц)	d , мкм
	T , °С	t , мин		
1	без отжига		3,5	1,80
2	400	10	3,2	1,81
3	500	10	1,1	1,30
4	600	10	0,9	1,33
5	700	10	0,7	0,51
6	900	10	0,7	0,49
7	1000	10	1,0	0,50
8	1100	10	1,68	0,53
9	1000	60	1,76	0,54

Исследование вольт-фарадных характеристик

Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) проводились при температуре 300 К с помощью цифрового измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ, р. Беларусь) при прямом и обратном смещениях на частотах измерительного сигнала 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц. Прямое смещение соответствует приложению отрицательного потенциала к контакту на поверхности слоя por-Si , положительного потенциала – к контакту на кремниевой подложке p -типа (на противоположной поверхности образца).

На рисунке 1 представлены ВФХ экспериментальных образцов, измеренные при обратном смещении на частоте 1 МГц. Для удобства восприятия экспериментальных результатов кривые ВФХ представлены в нормированном виде, величина емкости выражена в относи-

тельных единицах и принимает значения в диапазоне 0 – 1 отн. ед., причем кривые ВФХ сдвинуты относительно друг друга вдоль вертикальной оси графика на рисунке 1. Стрелками на рисунке 1 показана величина напряжения постоянного смещения ($U_{ИНВ}$), при которой емкость стремится к постоянной величине, что свидетельствует о возникновении режима инверсии в приповерхностном слое барьерной структуры por-Si/p-Si . Подобная ситуация характерна для структур металл-диэлектрик-полупроводник [8]. Значения величины $U_{ИНВ}$ при частоте измерительного сигнала 1 МГц для исследуемых образцов представлены в таблице.

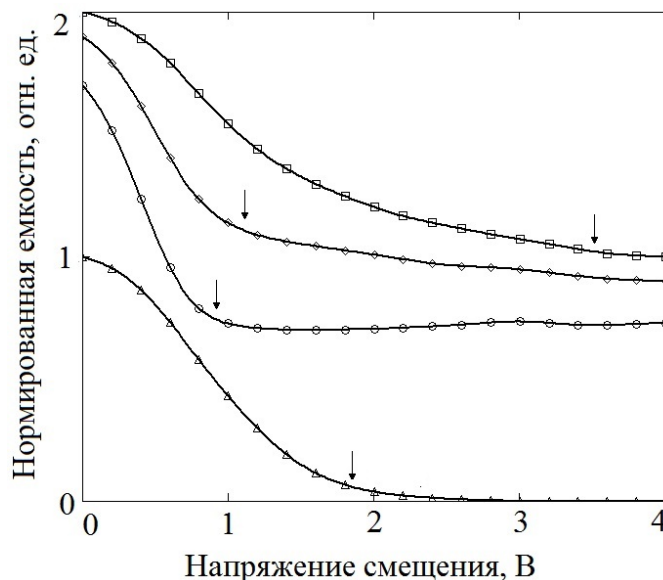


Рисунок 1 – Вольт-фарадные характеристики, измеренные при обратном смещении на частоте 1 МГц, типичные для образцов без отжига и с отжигом при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин ($\square$), для образцов с отжигом при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин ($\diamond$), для образцов с отжигом при $T = 600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин ($\circ$), для образцов с отжигом при $T = 900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ и 60 мин (Δ)

Figure 1 – Capacitance-voltage characteristics measured at reverse bias at the frequency of 1 MHz, typical for samples without annealing and with annealing at $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ ($\square$), for samples with annealing at $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин ($\diamond$), f or samples with annealing at $T = 600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min ($\circ$), for annealed samples at $T = 900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ and 60 min (Δ)

Графики ВФХ образцов без отжига при прямом и обратном смещениях, измеренные на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц, представлены на рисунке 2, а. К ним наиболее близка частотная зависимость ВФХ для образца с отжигом при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин. Для остальных образцов ВФХ имеют типичный характер и представлены на рисунке 2, б.

Рост емкости в области обратного смещения при частотах измерительного сигнала 10 кГц и 1 кГц свидетельствует о режиме инверсии, аналогичном для структур металл-диэлектрик-полупроводник [8]. Здесь процессы перезарядки носителей заряда в инверсном слое успевают следовать за измерительным сигналом, поэтому емкость возрастает [8].

При прямом смещении (отрицательные значения постоянного смещения на рисунке 2) основной вклад в емкостной сигнал вносят ловушки в приповерхностной области структуры por-Si/p-Si .

На частоте 1 МГц при напряжениях прямого смещения, больших чем 4, В емкость полупроводниковой структуры перестает изменяться, что свидетельствует о режиме обогащения области пространственного заряда по аналогии со структурой металл-диэлектрик-полупроводник [8]. При этом приложенное напряжение постоянного смещения падает на приповерхностном слое исследуемой полупроводниковой структуры, и по формуле

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C_{MAX}}, \quad (1)$$

можно определить толщину слоя por-Si d , в котором сосредоточены ловушки с глубокими энергетическими уровнями, способствующие блокировке уровня Ферми на границе por-Si/p-Si и обеспечивающие выпрямляющие свойства обсуждаемой полупроводниковой структуры [8]. В формуле (1) ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε – диэлектрическая проницаемость кремния, S – площадь барьерной структуры, C_{MAX} – максимальная емкость полупроводниковой структуры por-Si/p-Si в режиме обогащения основными носителями заряда, выраженная в Фарадах. Значения величины d для всех образцов указаны в таблице.

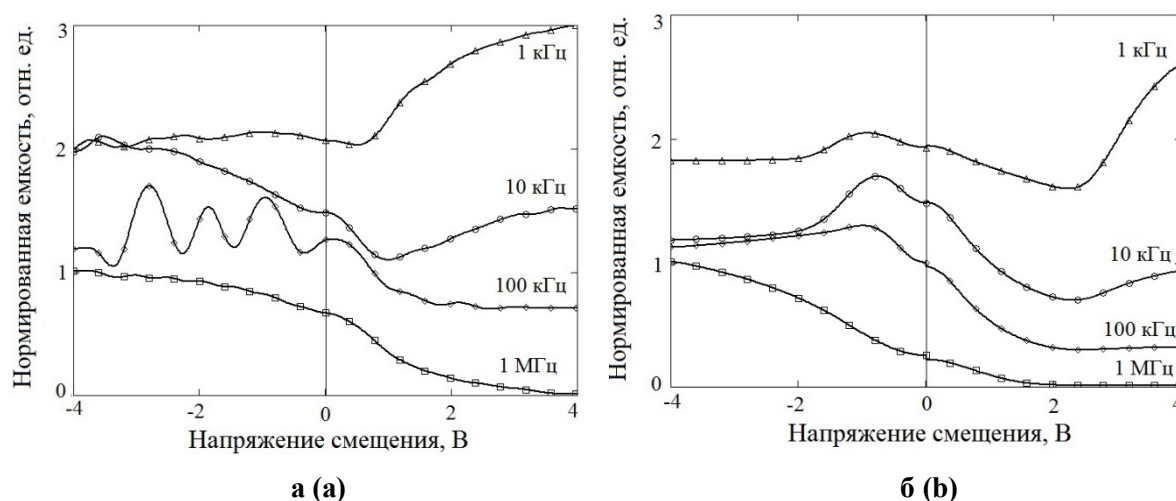


Рисунок 2 – Вольт-фарадные характеристики, измеренные при прямом и обратном смещениях на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц, типичные для образцов без отжига и с отжигом при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин (а), для остальных образцов (б)
Figure 2 – Capacitance-voltage characteristics measured at forward and reverse bias at frequencies of 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz, typical for samples without annealing and with annealing at $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min (a), for other samples (b)

Обсуждение результатов эксперимента

Для объяснения полученных экспериментальных результатов исследования полупроводниковой структуры por-Si/p-Si можно предложить модель зонной диаграммы, представленной на рисунке 3.

Область 1 на рисунке 3 характеризует слой пленки por-Si , сосредоточенный в приповерхностной области кремниевых кристаллитов. Область 1 содержит ловушки с глубокими центрами, концентрация которых по данным работы [9] сравнима или превышает концентрацию мелкой легирующей акцепторной примеси в исходной кремниевой пластине p -типа проводимости, используемой в качестве подложки. При этом, согласно [9], уровень Ферми E_F может быть зафиксирован со стороны области 1 (рисунок 3). Индиевый контакт к области 1 и тыльной стороне исследуемой полупроводниковой структуры является невыпрямляющим (омическим) вследствие фиксации уровня Ферми E_F на границе раздела областей 1 и 2 (рисунок 3). Область 2 на рисунке 3 находится в глубине кремниевых кристаллитов пленки por-Si . Область пространственного заряда (ОПЗ) барьерной структуры por-Si/p-Si толщиной W находится в глубине кремниевых кристаллитов пленки por-Si (область 2 на рисунке 3). Направление изгиба зон в ОПЗ области 2 обусловлено эффектом выпрямления [9]. Потенциальный барьер $e\phi$, определяемый изгибом зон в ОПЗ, обуславливает эффект выпрямления (рисунок 3, а).

При прямом смещении все напряжение приложено к наиболее высокоомной области 1, поэтому влияние ОПЗ исчезает и изгиб зон выпрямляется (рисунок 3, б). В данном режиме

производится определение параметра d в соответствии с формулой (1), характеризующего толщину области 1 на рисунке 3, см. таблицу.

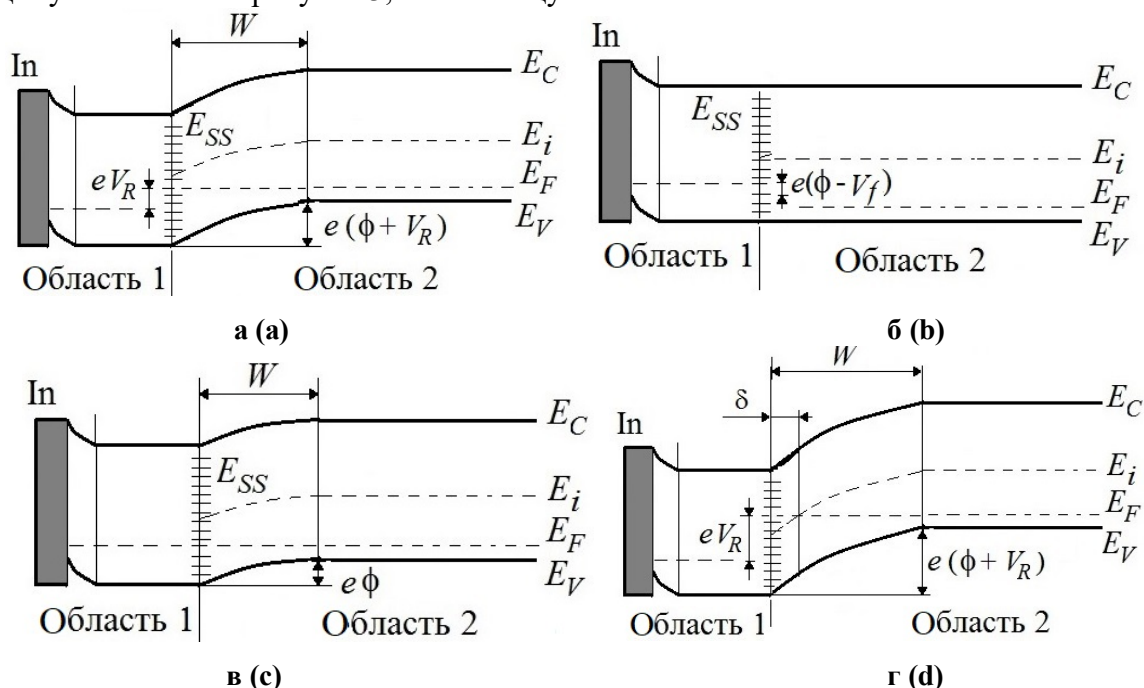


Рисунок 3 – Зонная диаграмма полупроводниковой структуры por-Si/p-Si в равновесии (а), при прямом смещении (б), в области обеднения при обратном смещении (в), в режиме инверсии при обратном смещении (г)

Figure 3 – Band diagram of semiconductor structure por-Si/p-Si in equilibrium (a), with forward bias (b), in depletion region with reverse bias (c), in inversion mode with reverse bias (d)

При обратном смещении толщина ОПЗ увеличивается и возникает режим обеднения основными носителями заряда приграничной области полупроводниковой структуры por-Si/p-Si со стороны области 2 (рисунок 3, в). При дальнейшем увеличении обратного напряжения постоянного смещения на границе раздела por-Si/p-Si в области 2 возникает инверсный слой толщиной δ , содержащий неосновные носители заряда для р-области – электроны (рисунок 3, г). Согласно [9] эффект фиксации уровня Ферми, обуславливающий выпрямляющие свойства полупроводниковой структуры, а также возникновение инверсного слоя, может быть вызван высокой концентрацией ловушек с глубокими энергетическими уровнями в приповерхностной области полупроводниковой структуры.

Как следует из таблицы, термический отжиг оказывает значительное влияние на величины $U_{инв}$ и d . Изменение указанных величин может быть связано с изменением параметров ловушек с глубокими энергетическими уровнями в результате термического отжига.

Заключение

В результате проведенных исследований разработана модель зонной диаграммы полупроводниковой структуры por-Si/p-Si с пленкой por-Si, сформированной металл-стимулированным травлением. Показана возможность формирования инверсного слоя вблизи границы раздела por-Si/p-Si. Показано, что термический отжиг исследуемой полупроводниковой структуры оказывает влияние на условия возникновения режима инверсии. Полученные результаты могут представлять интерес при создании датчиков с применением пленок пористого кремния.

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. **Dzhafarov T., Bayramov A.** Porous Silicon and Solar Cells / Handbook of Porous Silicon, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018) p. 1479- 1492.
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. **Han H., Huang Z., Lee W.** Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications // Nano Today, 2014, V. 9, No. 3, p. 271-304.
4. **Bandarenka H.V.** SERS Analysis with Porous Silicon / Handbook of Porous Silicon, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018), p. 1315 - 1335.
5. **Zhao Y., Liu Z., Liang C., et al.** Structure and Electrochemical Properties of Hierarchically Porous Silicon Film Prepared with the Combination of Magnetron Sputtering Deposition and Metal-Assisted Chemical Etching / Int. J. Electrochem. Sci., 2017. No. 12, p. 8591-8598.
6. **Мельник Н.Н., Трегулов В.В., Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Трусков Е.П., Скопцова Г.Н., Иванов А.И.** Механизмы токопереноса в полупроводниковой структуре с пленкой пористого кремния, сформированной металл-стимулированным травлением // ФТП. 2022. Т. 56. № 4. С. 420-425.
7. **Трегулов В.В., Скопцова Г.Н., Рыбин Н.Б., Рыбина Н.В.** Влияние отжига на механизмы переноса носителей заряда в полупроводниковой структуре с пленкой пористого кремния // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2023. № 84. С. 215-224.
8. **Зи С.М.** Физика полупроводниковых приборов: пер. с англ.: в 2 т. Т.1. М.: Мир, 1984. 456 с.
9. **Бьюб Р.** Фотопроводимость твердых тел / пер. с англ. Ф.Я. Надь, В.И. Сидорова. М.: Иностранная литература, Москва, 1962. 558 с.

UDC 538.958:535.8

FEATURES OF BAND DIAGRAM OF SEMICONDUCTOR STRUCTURE WITH POROUS SILICON FILM FORMED BY METAL-STIMULATED ETCHING

V. V. Tregulov, Ph.D. (in technical sciences), 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, 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

N. V. Rybina, Ph.D. (in physics and mathematics), 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. (in physics and mathematics), associate professor, department of Micro- and Nanoelectronics, RSREU, Ryazan, Russia;

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

The results of studying frequency dependence of C-V characteristics of semiconductor structure with a porous silicon film grown by metal-stimulated etching are presented. A zone diagram model has been developed. The influence of thermal annealing modes on the nature of conduction inversion mode manifestation is investigated.

Keywords: porous silicon, metal-assisted etching, thermal annealing, capacitance-voltage characteristics, traps, band diagram.

DOI: 10.21667/1995-4565-2023-86-172-178

References

1. **Dzhafarov T., Bayramov A.** Porous Silicon and Solar Cells. *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018) p. 1479- 1492.
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. **Han H., Huang Z., Lee W.** Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today*. 2014, vol. 9, no. 3, pp. 271-304.
4. **Bandarenka H.V.** SERS Analysis with Porous Silicon. *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018), p. 1315 - 1335.
5. **Zhao Y., Liu Z., Liang C., et al.** Structure and Electrochemical Properties of Hierarchically Porous Silicon Film Prepared with the Combination of Magnetron Sputtering Deposition and Metal-Assisted Chemical Etching. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, no. 12, pp. 8591-8598.
6. **Mel'nik N.N., Tregulov V.V., Litvinov V.G., Ermachihin A.V, Trusov E.P., Skopcova G.N., Ivanov A.I.** Mekhanizmy tokoperenosa v poluprovodnikovoj strukture s plenkoj poristogo kremnya, sformirovannoj metall-stimulirovannym travleniem. *FTP*. 2022, vol. 56, no 4, pp. 420-425. (in Russian).
7. **Tregulov V.V., Skopcova G.N., Rybin N.B., Rybina N.V.** Vliyanie otzhiga na mekhanizmy perenosa nositelej zaryada v poluprovodnikovoj strukture s plenkoj poristogo kremniya. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2023, no. 84, pp. 215-224. (in Russian).
8. **Zi S.M.** *Fizika poluprovodnikovyh priborov*: Per. s angl.: v 2 t. T.1. Moscow: Mir, 1984. 456 p. (in Russian).
9. **B'yub R.** *Fotoprovodimost' tverdyh tel* / per. s angl. F.YA. Nad', V.I. Sidorova. Izd.-vo. Inostrannoj literatury, Moskva, 1962, 558 p. (in Russian).