

На правах рукописи

Трегулов Вадим Викторович

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК  
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР**

Специальность 1.3.11. «Физика полупроводников»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Рязань 2022

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики и методики преподавания физики в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»

**Научный консультант:**

**Степанов Владимир Анатольевич**, Заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики и методики преподавания физики ФГБОУ ВО «РГУ имени С.А. Есенина», г. Рязань.

**Официальные оппоненты:**

**Головань Леонид Анатольевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики и молекулярной электроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва,

**Леньшин Александр Сергеевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник совместной учебно-научной лаборатории физики наногетероструктур и полупроводниковых материалов ВГУ, ФТИ им. А.Ф. Иоффе и СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,

**Шафеев Георгий Айратович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории макрокинетики неравновесных процессов Научного центра волновых исследований (филиал) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Москва, г. Зеленоград.

Защита состоится «27» сентября 2022 года в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.375.02 в ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина» по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «РГРТУ»: <http://www.rsreu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.375.02, д.ф.-м.н.



**Литвинов Владимир Георгиевич**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Пористый кремний (por-Si) является одним из представителей современных функциональных материалов. Использование пленок por-Si позволяет существенно расширить области применения полупроводниковых приборов на основе кристаллического кремния, а также улучшить их характеристики. Этому способствует возможность гибкого управления электрофизическими и оптическими свойствами пленок por-Si за счет контролируемого изменения параметров процесса их выращивания и последующей обработки. Технология формирования пленок por-Si не требует применения сложного оборудования и дорогостоящих химических реактивов, что является важным достоинством. К наиболее активно исследуемым областям применения полупроводниковых структур с пленками por-Si следует отнести оптические датчики; газовые датчики; акустические датчики и излучатели; светоизлучающие и волноводные структуры; антиотражающие покрытия кремниевых солнечных элементов; буферные слои для эпитаксии; оптические нелинейные среды, используемые для управления излучением и генерации гармоник; зеркала с заданным спектром отражения; структуры для решения биомедицинских задач [1]. Таким образом, в настоящее время сохраняется значительный интерес к применению por-Si в различных областях техники. В связи с этим, исследование влияния особенностей процесса формирования пленок пористого кремния на физические характеристики полупроводниковых барьерных структур, является актуальной проблемой.

**Степень разработанности темы.** В настоящее время наиболее подробно исследованной является полупроводниковая структура «por-Si/монокристаллический кремний». Наибольший интерес представляет структура с пористой пленкой, состоящей из наноразмерных кремниевых кристаллитов, в которых проявляется размерный эффект. Достаточно подробно исследованы электрофизические и оптические характеристики таких гетеропереходов [1,2,3]. Установлено, что наряду с механизмом переноса носителей заряда, характерным для гетероперехода, проявляются процессы, определяемые токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), а также туннелирование носителей заряда [3]. Показана возможность управления оптическими характеристиками пленок por-Si за счет формирования градиента пористости, введения металлических и полупроводниковых наночастиц, молекул органического красителя [1,4]. Также известна полупроводниковая структура, содержащая пленку por-Si и p-n-переход. Наибольшее внимание уделяется варианту структуры с пленкой por-Si, выращенной над предварительно сформированным p-n-переходом. Такие структуры с глубиной залегания p-n-перехода не более 0,8 мкм перспективны для применения в качестве оптических датчиков и солнечных элементов [1,5]. Пленка por-Si играет роль антиотражающего покрытия, способствующего повышению чувствительности фотоприемников и КПД солнечных элементов [1,5]. Основное внимание уделяется изучению влияния факторов технологического процесса формирования пленок por-Si на оптические свойства полупроводниковой структуры, а также на характеристики эффективности преобразования солнечной энергии [1,5]. Другой вариант структуры с пленкой por-Si и p-n-переходом предусматривает формирование p-n-перехода с помощью диффузии внутри предварительно выращенной пористой пленки [6]. Таким способом могут быть изготовлены структуры с большой глубиной залегания p-n-перехода (25 мкм и

более) [6], которые актуальны для изготовления газовых датчиков и биосенсоров [1,7]. Структуры с небольшой глубиной залегания p-n-перехода (~0,5 мкм) перспективны для солнечных элементов и оптических датчиков [1,5]. Значительный интерес в настоящее время проявляется к исследованию полупроводниковой структуры «широкозонный полупроводник/por-Si/кристаллический кремний». Наибольшее внимание уделяется структурам, в которых на поверхности por-Si сформированы полупроводниковые пленки SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, ZnCdS, CdS. Обсуждаемая полупроводниковая структура актуальна для оптических датчиков с широкой областью спектральной чувствительности и солнечных элементов [8,9]. Важной проблемой, затрудняющей широкое применение por-Si при изготовлении полупроводниковых приборов, является нестабильность его свойств [5]. Причиной нестабильности является процесс замены связей Si-H<sub>x</sub> на Si-O<sub>x</sub>. К настоящему времени предложены различные методы стабилизации свойств por-Si [5,10], однако не все они могут быть совместимыми с технологическими операциями изготовления конкретной полупроводниковой структуры. В связи с этим актуальна проблема разработки новых способов формирования пленок por-Si со стабильными свойствами.

Современные представления о механизмах физических процессов в полупроводниковых структурах с пленками por-Si, а также о процессах, протекающих при их формировании, отражены в работах ведущих российских ученых – С.П. Зимина, Д.Н. Горячева, Л.В. Белякова, О.М. Сресели, Л.А. Голованя, А.С. Леньшина, П.К. Кашкарова, В.М. Кашкарова, В.Ю. Тимошенко, В.А. Караванского и других.

Научной проблемой, решаемой в диссертационной работе, является изучение влияния особенностей факторов формирования пленок пористого кремния на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики полупроводниковых барьерных структур. Решение данной проблемы актуально для развития представлений о механизмах физических процессов, протекающих в полупроводниковых структурах с пленками пористого кремния, а также для совершенствования технологии формирования пленок пористого кремния, применяемых при создании перспективных полупроводниковых приборов.

**Целью диссертационной работы** является установление влияния особенностей процессов формирования пленок пористого кремния на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики полупроводниковых барьерных структур.

#### **Задачи диссертационной работы**

1. Анализ современного состояния в области исследования процессов, протекающих при формировании пленок пористого кремния, электрофизических, оптических и морфологических характеристик полупроводниковых структур с пленками пористого кремния, а также изучение перспективных областей применения полупроводниковых структур с пленками пористого кремния.

2. Разработка новых способов формирования пленок пористого кремния со стабильными характеристиками на основе методов анодного электрохимического и химического окрашивающего травления, а также изготовление экспериментальных образцов.

3. Исследование влияния параметров процесса формирования пленки пористого кремния на характеристики ловушек с глубокими энергетическими уровнями и механизмы переноса носителей заряда в полупроводниковой структуре

с пленкой пористого кремния, выращенной над  $n^+$ - $p$ -переходом (на поверхности  $n^+$ -слоя) методами анодного электрохимического и химического окрашивающего травления.

4. Физическая интерпретация вида вольт-фарадных характеристик полупроводниковой структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом и пленкой пористого кремния, сформированной на  $n^+$ -поверхности анодным электрохимическим и химическим окрашивающим травлением.

5. Разработка нового способа изготовления полупроводниковой структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки пористого кремния методами термической диффузии и воздействия лазерного излучения.

6. Исследование физических процессов, протекающих при формировании  $n^+$ - $p$ -перехода внутри пленки пористого кремния термической диффузией и воздействием лазерного излучения.

7. Изучение электрофизических, фотоэлектрических и морфологических характеристик полупроводниковой структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки пористого кремния термической диффузией и воздействием лазерного излучения.

8. Исследование влияния параметров процесса формирования пленки пористого кремния на электрофизические и фотоэлектрические характеристики полупроводниковой структуры CdS/*por*-Si/*p*-Si.

**Объектами исследования** являются полупроводниковые структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом и пленкой *por*-Si, сформированной методами анодного электрохимического и химического окрашивающего травления на  $n^+$ -поверхности после изготовления  $n^+$ - $p$ -перехода; полупроводниковые структуры «*por*-Si/монокристаллический кремний» (*por*-Si/*p*-Si); полупроводниковые структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки *por*-Si термической диффузией и воздействием лазерного излучения; полупроводниковые структуры CdS/*por*-Si/*p*-Si.

**Методы исследования.** Для изготовления пленок *por*-Si использовались методы анодного электрохимического и химического окрашивающего травления монокристаллических кремниевых пластин. Для исследования оптических характеристик использовались методы измерения спектров отражения и спектрометрии комбинационного рассеяния света. Особенности фотоэлектрических процессов изучались методами спектрометрии фотоэдс и фототока. Электрофизические процессы в экспериментальных образцах изучались методами измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик, спектроскопии импеданса. Изучение ловушек с глубокими энергетическими уровнями производилось методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Особенности морфологии поверхности и структуры экспериментальных образцов исследовались методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии с возможностью изучения элементного состава рентгеновским энергодисперсионным анализатором. Также использовались методы спектрометрии фотолюминесценции, спектрометрии поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах, вторично-ионной масс-спектрометрии, электронной Оже-спектрометрии.

**Достоверность научных результатов** работы обеспечивается:

- использованием общеизвестного математического аппарата физики полупроводников;

- отсутствием противоречий между полученными результатами и основными представлениям физики;
- использованием независимых методов исследования;
- соответствием полученных результатов исследования результатам работ других авторов, опубликованным в независимых источниках.

**Научная новизна** результатов, представленных в работе, заключается в следующем.

1. Установлено, что стабилизация спектров фотолюминесценции и вольт-фарадных характеристик полупроводниковых барьерных структур с пленками пористого кремния достигается при применении анодного электрохимического и окрашивающего химического травления с использованием травителя  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{KMnO}_4$ .

2. Показано, что снижение концентрации ловушек с глубокими уровнями на порядок величины (от  $2,90 \cdot 10^{15}$  до  $2,80 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) в р-области полупроводниковой структуры с  $\text{n}^+$ -р-переходом и пленкой пористого кремния, сформированной на поверхности  $\text{n}^+$ -слоя, достигается заменой анодного электрохимического травления на химическое окрашивающее травление при формировании пористой пленки.

3. Доказано, что полная емкость полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной над  $\text{n}^+$ -р-переходом методом электрохимического или химического травления в диапазоне частот измерительного сигнала 1 кГц – 1 МГц определяется выражением  $C = [C_{1F}^{-1} + C_{2F}^{-1} + (C_{pn} + C_{pnF})^{-1}]^{-1}$ , где  $C_{pn}$  и  $C_{pnF}$  – емкости области пространственного заряда  $\text{n}^+$ -р-перехода на частоте 1 МГц и на более низких частотах, соответственно;  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  – емкости поверхностного и внутреннего слоев пленки пористого кремния, соответственно.

5. Установлено, что пленка пористого кремния, содержащая примесь фосфора, формируется на поверхности кремниевой монокристаллической пластины р-типа проводимости методом анодного электрохимического травления в электролите  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4$ .

6. Показано, что частичная перекристаллизация пленки пористого кремния с примесью фосфора происходит в результате отжига при температуре 1100 °С, в течение 10 минут, а также при лазерном облучении однократным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и плотности энергии излучения 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

7. Установлено, что  $\text{n}^+$ -р-переход, сформированный отжигом пленки пористого кремния с примесью фосфора при температуре 1100 °С в течение 10 мин, находится внутри наноразмерных кремниевых кристаллитов, в которых проявляется размерный эффект, в результате чего базовая область р-типа проводимости  $\text{n}^+$ -р-перехода имеет большее значение ширины запрещенной зоны (1,19 – 1,21 эВ) по сравнению с материалом монокристаллической кремниевой подложки (1,12 эВ).

8. Показано, что  $\text{n}^+$ -р-переход внутри пленки пористого кремния, содержащей примесь фосфора, формируется в результате облучения пористой пленки однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и плотности энергии излучения 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

9. Установлена взаимосвязь между фотоэлектрическими характеристиками гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si (напряжением холостого хода, плотностью тока короткого замыкания, шириной области спектральной чувствительности) и

профилем распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероперехода  $\text{por-Si/Si-p}$ , который формируется при выращивании пленки пористого кремния.

#### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Стабилизация вольт-фарадных характеристик и спектра фотолюминесценции полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной над  $n^+$ - $p$ -переходом (на внешней поверхности  $n^+$ -области) достигается применением химического окрашивающего травления с использованием травителя  $\text{HF:C}_2\text{H}_5\text{OH:KMnO}_4$  при выполнении условий: соотношение компонентов 1:1:0,5; концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  0,025 – 0,050 М, длительность травления 0,5–5,0 мин.

2. Снижение суммарной концентрации ловушек с глубокими энергетическими уровнями на порядок величины (от  $2,90 \cdot 10^{15}$  до  $2,80 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) в  $p$ -области полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной над  $n^+$ - $p$ -переходом (на внешней поверхности  $n^+$ -области) обеспечивается применением химического окрашивающего травления вместо анодного электрохимического травления для выращивания пористой пленки.

3. Полная емкость полупроводниковой структуры, с пленкой пористого кремния, сформированной электрохимическим или химическим окрашивающим травлением, над  $n^+$ - $p$ -переходом (на внешней поверхности  $n^+$ -области) определяется выражением  $C = [C_{1F}^{-1} + C_{2F}^{-1} + (C_{pn} + C_{pnF})^{-1}]^{-1}$ , где  $C_{pn}$  и  $C_{pnF}$  – емкости области пространственного заряда  $n^+$ - $p$ -перехода на частоте 1 МГц и на более низких частотах, соответственно;  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  – емкости поверхностного и внутреннего слоев пленки пористого кремния, соответственно.

4. Базовая область  $p$ -типа проводимости полупроводниковой структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированная термической диффузией внутри пленки пористого кремния с примесью фосфора, при температуре 1100 °С в течение 10 мин, имеет более высокое значение ширины запрещенной зоны (1,19 – 1,21 эВ) по сравнению с материалом монокристаллической кремниевой подложки (1,12 эВ).

5. Облучение пленки пористого кремния с примесью фосфора однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс на длине волны 355 нм, в диапазоне плотностей энергии 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup> формирует  $n^+$ - $p$ -переход внутри кремниевых кристаллитов пористой пленки.

6. Повышение значений напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, ширины области спектральной чувствительности – фотоэлектрических характеристик гетероструктуры  $\text{CdS/por-Si/p-Si}$ , достигается за счет управляемого изменения профиля распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероперехода  $\text{por-Si/p-Si}$  путем задания значений плотности тока и длительности процесса анодного электрохимического травления при формировании пленки пористого кремния.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в следующем.

1. С целью стабилизации спектров фотолюминесценции и вольт-фарадных характеристик полупроводниковых барьерных структур с пленкой пористого кремния, предложено использовать электролит состава  $\text{HF:C}_2\text{H}_5\text{OH:KMnO}_4$  при формировании пористой пленки.

2. Получена эквивалентная схема замещения полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной электрохимическим или

химическим окрашивающим травлением над  $n^+$ -р-переходом (на внешней поверхности  $n^+$ -области) в виде последовательной цепи, импеданс которой описывается выражением

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1 + A_1 R_1 (j\omega)^{\Psi_1}} + \frac{R_2}{1 + A_2 R_2 (j\omega)^{\Psi_2}},$$

где  $R_0$  – омическое сопротивление контактов и квазинейтральной части р-области структуры;  $R_1, R_2$  – активные сопротивления,  $\Psi_1, \Psi_2$  – показатели неоднородности,  $A_1, A_2$  – параметры двух последовательно включенных элементов постоянной фазы, соответственно.

3. Предложен новый способ формирования пленки пористого кремния с примесью диффузанта (фосфора), основанный на применении метода анодного электрохимического травления в электролите  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4$ .

4. Разработан новый способ формирования  $n^+$ -р-перехода внутри пленки пористого кремния, содержащей примесь фосфора, за счет облучения пористой пленки однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и энергии импульса 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

5. Разработан новый способ повышения значений напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, ширины области спектральной чувствительности – фотоэлектрических характеристик гетероструктуры CdS/pog-Si/p-Si за счет управляемого изменения профиля распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероперехода pog-Si/p-Si путем задания значений плотности тока и длительности процесса анодного электрохимического травления при формировании пленки пористого кремния.

**Внедрение результатов.** Научные результаты, полученные в диссертационной работе, использовались при проведении научно-исследовательской работы, выполняемой в РГУ имени С.А. Есенина в рамках государственного задания Минобрнауки России по темам: «Исследование электрофизических характеристик полупроводниковых гетероструктур преобразователей солнечной энергии» №01201151731 (2012–2014г.г.); «Исследование механизмов стабилизации оптических и электрофизических характеристик гетероструктур, содержащих пористые полупроводники» №114120470064 в 2015 г. Научные результаты диссертации использовались в ООО «ЛазерВариоРакурс» при разработке технологии формирования р-п-перехода в полупроводниковых структурах на основе монокристаллического кремния и пленки пористого кремния с помощью лазерного излучения. Результаты диссертации использовались в учебном процессе РГУ имени С.А. Есенина при подготовке бакалавров по направлению 16.03.01 и магистров по направлению 16.04.01 «Техническая физика».

**Апробация работы.** Основные научные результаты диссертационной работы обсуждались на 20 профильных международных, всероссийских конференциях, в том числе на 52-й Научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Москва, 2009 г.); II, III International Research and Practice Conference «European Science and Technology» (Wiesbaden, Germany, 2012, Munich, Germany, 2012); IX Международной конференции «Кремний-2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); Международном научном семинаре, Россия- КНР, «Физика лазерных процессов и применение» (Рязань, 2012 г.); V International Research and Practice Conference «Science and Education» (Munich, Germany, 2014); Международной конференции «Аморфные и

микроструктурные полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014, 2018 г.г.); VIII Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2015 г.); VI Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Москва, ФИАН, 2015 г.); III International scientific-practical conference «General question of world science» (Luxembourg, 2017).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликована 1 монография, 37 статей (из них 33 статьи из перечня, рекомендованного ВАК РФ, 16 статей входят в базы данных Web of Science и Scopus), 27 тезисов докладов, получено 2 патента на изобретение.

**Личный вклад автора.** Во всех публикациях, выполненных в соавторстве, автором диссертации производилась постановка задачи исследования, внесен основной вклад в анализ и обобщение теоретических и экспериментальных результатов. Экспериментальные образцы изготавливались автором в лабораториях РГУ имени С.А. Есенина. Автором разработано и изготовлено следующее экспериментальное оборудование: установка для формирования пленок пористого кремния; установка для исследования спектров отражения, поглощения и фотолюминесценции на основе спектрометра USB-4000-VIS-NIR (Ocean Optic, USA); установка для исследования спектров фотоэдс и фототока на основе монохроматора УМ-2. Исследования вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик экспериментальных образцов с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 (МНИПИ, Белоруссия) проводились автором самостоятельно.

Исследования вольт-амперных характеристик экспериментальных образцов в диапазоне температур, а также ловушек с глубокими энергетическими уровнями проводились на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМКП) Рязанского государственного радиотехнического университета имени В.Ф. Уткина (РГРТУ). Измерения проводились сотрудниками РГРТУ д.ф.-м.н. В.Г. Литвиновым и к.ф.-м.н. А.В. Ермачихиным. Обсуждение методики проведения исследований и полученных результатов производилось автором совместно с В.Г. Литвиновым и А.В. Ермачихиным. Исследования экспериментальных образцов методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии проводились на оборудовании РЦЗМКП РГРТУ. Полученные результаты обсуждались совместно с сотрудниками РГРТУ к.т.н. Н.В. Вишняковым, к.ф.-м.н. Н.Б. Рыбиным, д.ф.-м.н. В.Г. Литвиновым.

Исследования экспериментальных образцов методом спектрометрии комбинационного рассеяния света на спектрометре U-1000 (Jobin Ivon) проводились в Физическом институте имени П.Н. Лебедева РАН, г. Москва (ФИАН). Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с сотрудником ФИАН к.ф.-м.н. Н.Н. Мельником. Также в ФИАН проводились измерения спектров ИК-поглощения. Исследования методом электронной Оже-спектрометрии проводились в ООО «Шибболет», г. Рязань. Обсуждения результатов исследования Оже-спектров проводились совместно с к.т.н. Е.Я. Черняком (ООО «Шибболет») и Г.Н. Скопцовой (РГУ). Исследования методом вторично-ионной масс-спектрометрии проводились в Центре коллективного пользования «Синхротрон» при Научно-исследовательском институте физических проблем имени Ф.В. Лукина (г. Москва, Зеленоград). Для формирования p-n-перехода в пленке пористого кремния лазерным излучением использовалось

оборудование ООО «Лазервариоракурс» (г. Рязань). Обсуждение основных результатов диссертационной работы проводилось совместно с научным консультантом д.ф.-м.н. В.А. Степановым.

**Структура и объем работы.** Диссертация содержит 297 страниц, текст содержит 124 рисунка и 15 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 233 наименований, приложений, содержащих список 67 публикаций автора, а также акты использования результатов исследований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** выполнена в виде обзора литературы, в котором проанализированы основные современные тенденции в области исследования полупроводниковых структур с пленками  $\text{por-Si}$ . Рассмотрены особенности физико-химических процессов, протекающих при формировании пленок  $\text{por-Si}$ . Показано, что свойства пленок  $\text{por-Si}$  в значительной степени зависят от особенностей технологии их выращивания, а также от характеристик кремниевых подложек. Рассмотрены особенности оптических и электрофизических процессов протекающих в полупроводниковых структурах с пленками  $\text{por-Si}$ . Рассмотрена проблема нестабильности характеристик пленок  $\text{por-Si}$ , сформированных в электролитах на основе плавиковой кислоты (HF). Проанализированы известные способы стабилизации характеристик  $\text{por-Si}$ . Рассмотрены вопросы применения  $\text{por-Si}$  при создании перспективных полупроводниковых структур оптических датчиков, солнечных элементов, газовых датчиков.

**Вторая глава** посвящена исследованиям полупроводниковой структуры с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной над  $n^+$ -р-переходом.

Для изготовления экспериментальных образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины р-типа проводимости (удельное сопротивление 1 Ом·см, ориентация поверхности (100)), содержащие  $n^+$ -р-переход с глубиной залегания 0,5 мкм. Пленки  $\text{por-Si}$  выращивались на поверхности  $n^+$ -области кремниевой пластины методами анодного электрохимического травления и химического окрашивающего травления. Анодное электрохимическое травление проводилось в гальваностатическом режиме с использованием электролита, состоящего из HF (48%) и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%) в соотношении 1:1. Образцы изготавливались при следующих значениях плотности тока травления  $J_{et}$  и длительности процесса  $t_{et}$ :  $J_{et} = 12 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 10, 15, 20, 30 \text{ с}$ ;  $J_{et} = 14 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 5, 10, 20, 30 \text{ с}$ ;  $J_{et} = 20 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 5, 10, 20, 30 \text{ с}$ ;  $J_{et} = 27 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 5, 10, 15, 20 \text{ с}$ . При формировании пленки  $\text{por-Si}$  методом химического окрашивающего травления использовался травитель, состоящий из HF,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{KMnO}_4$  в соотношении 1:1:0,5. Окислитель  $\text{KMnO}_4$  использовался в виде водного раствора с заданной концентрацией  $C$ . Пленки  $\text{por-Si}$  исследуемых образцов изготавливались при значениях  $C$ : 0,025 М; 0,040 М; 0,050 М и  $t_{et}$ : 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 мин. Для электрических измерений формировались серебряные контакты к пленке  $\text{por-Si}$  и тыльной стороне кремниевой пластины.

Для всех экспериментальных образцов в течение 10 дней с момента изготовления измерялись спектры фотолюминесценции (ФЛ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) на частоте 1 МГц. Спектры ФЛ измерялись спектрометром USB-4000-VIS-NIR (Ocean Optic, USA), возбуждение ФЛ осуществлялось с помощью диодного полупроводникового лазера на длине волны 405 нм. Измерение ВФХ производилось с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 (МНИПИ, Белоруссия). Спектры ФЛ и ВФХ образцов с пленками  $\text{por-Si}$ , сформированными анодным электрохимическим травлением были нестабильны в течение шести дней с момента изготовления. На рис.1 представлены спектры ФЛ и ВФХ для образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной при  $J_{et} = 20 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 10 \text{ c}$ , измеренные в течение 10 дней после изготовления. Для образцов с пленками  $\text{por-Si}$ , выращенными химическим окрашивающим травлением, предельные отклонения ВФХ и спектров ФЛ в течение 10 дней с момента изготовления не превышали погрешности измерений. На рис. 2 представлены спектры ФЛ и ВФХ, соответствующие предельным изменениям в течение 10 дней с момента изготовления для образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной при  $C = 0,040 \text{ M}$  и  $t_{et} = 1 \text{ мин}$ .

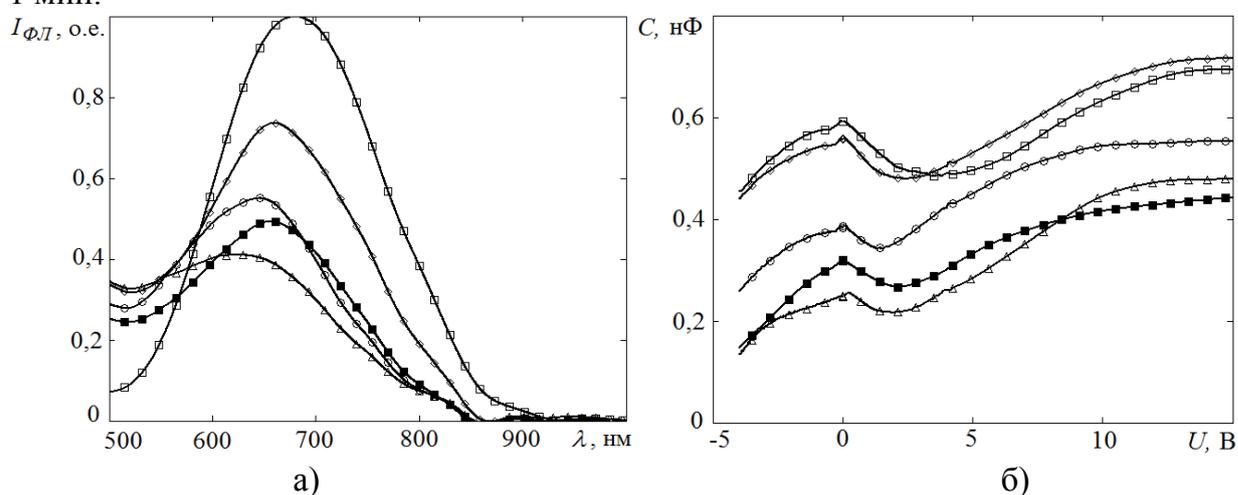


Рис. 1. Спектры ФЛ (а) и ВФХ (б) образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной при  $J_{et} = 20 \text{ mA/cm}^2$  и  $t_{et} = 10 \text{ c}$ , измеренные после изготовления: на 2 день ( $\square$ ), на 3 день ( $\diamond$ ), на 4 день ( $\circ$ ), на 5 день ( $\Delta$ ), на 6-10 день ( $\blacksquare$ ).

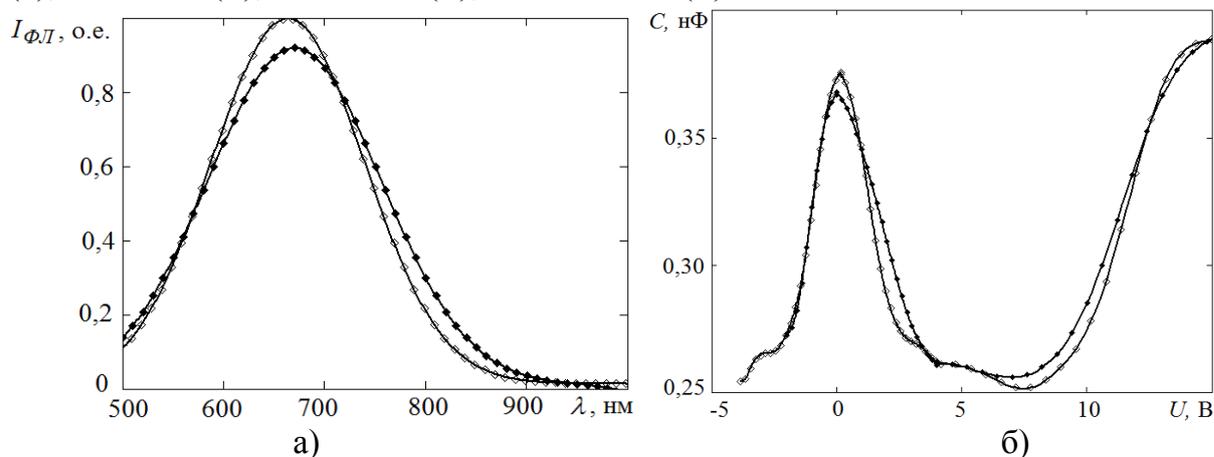


Рис. 2. Спектры ФЛ (а) и ВФХ (б) образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной химическим травлением при  $C = 0,040 \text{ M}$  и  $t_{et} = 1 \text{ мин}$ , соответствующие предельным изменениям ФЛ и ВФХ в течение 10 дней с момента изготовления.

Таким образом, полупроводниковые структуры с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной химическим окрашивающим травлением в травителе состава  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{KMnO}_4$  (1:1:0,5), при  $C=0,025\text{ М} - 0,050\text{ М}$  и  $t_{et}=0,5 - 5,0$  мин, обладают стабильными характеристиками непосредственно после их изготовления.

С целью уточнения механизмов процессов, приводящих к стабилизации характеристик  $\text{por-Si}$ , проводилось исследование природы химических связей в пористой пленке методом измерения инфракрасных спектров поглощения (ИК-спектров). Для измерения ИК-спектров были изготовлены образцы с пленками  $\text{por-Si}$  большой толщины (не менее 25 мкм). Пленки  $\text{por-Si}$  выращивались на кремниевых монокристаллических пластинах  $p$ -типа с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Использовалось анодное электрохимическое травление в гальваностатическом режиме, в электролите, состоящем из  $\text{HF}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и водного раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $C$ , при соотношении компонентов 0,5:0,5:1,0. Пленки  $\text{por-Si}$  формировались при следующих параметрах технологического процесса:  $C=0,028-0,040\text{ М}$ ,  $J_{et}=10-60\text{ мА/см}^2$ ,  $t_{et}=60$  мин. Экспериментальные образцы с пленками  $\text{por-Si}$ , сформированными в указанных условиях, имели стабильные спектры ФЛ и ВФХ непосредственно после их изготовления. ИК-спектры указанных образцов имели идентичный характер. В связи с чем, далее рассматривается ИК-спектр образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , выращенной при  $C=0,040\text{ М}$ ,  $J_{et}=12,5\text{ мА/см}^2$ ,  $t_{et}=60$  мин (образец №1). Толщина пленки  $\text{por-Si}$  образца №1 составляла 25 мкм. Также, с целью сравнения на аналогичных подложках был изготовлен образец №2 с пленкой  $\text{por-Si}$ , выращенной анодным электрохимическим травлением в гальваностатическом режиме, в электролите, состоящем из  $\text{HF}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в соотношении 1:1, при  $J_{et}=12,5\text{ мА/см}^2$  и  $t_{et}=40$  мин. Поверхность кремниевой пластины в процессе роста  $\text{por-Si}$  освещалась галогенной лампой мощностью 100 Вт. Спектры ФЛ и ВФХ образца №2 были нестабильны в течение 6 месяцев после изготовления. Толщина пленки  $\text{por-Si}$  образца №2 составляла 27 мкм. Наблюдаемые спектральные линии на ИК-спектрах образцов №1 и №2 характерны для  $\text{por-Si}$  [11]. Информация о природе наблюдаемых спектральных линий приведена в табл. 1. Важно отметить, что ИК-спектр образца №2 содержит спектральные линии  $906\text{ см}^{-1}$ ,  $2087\text{ см}^{-1}$ ,  $2120\text{ см}^{-1}$ ,  $2250\text{ см}^{-1}$ , соответствующие связям  $\text{Si-H}$  и  $\text{Si-H}_2$  (табл.1). В то же время, на ИК-спектре образца №1 эти линии отсутствуют. Таким образом, применение электролита с добавкой  $\text{KMnO}_4$  способствует замене химических связей  $\text{Si-H}$  и  $\text{Si-H}_2$  более стабильными  $\text{Si-O}$  и  $\text{Si-O-Si}$ . В результате, образцы с пленками  $\text{por-Si}$ , изготовленными анодным электрохимическим и химическим окрашивающим травлением в электролите с добавкой  $\text{KMnO}_4$ , имеют стабильные свойства.

В данной диссертационной работе впервые был применен метод токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (ТРСГУ) для исследования ловушек с глубокими энергетическими уровнями (ГУ) в полупроводниковой структуре с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной над  $n^+$ - $p$ -переходом, методами анодного электрохимического травления и химического окрашивающего травления. Спектры ТРСГУ образцов, в которых пленка  $\text{por-Si}$  формировалась методом анодного электрохимического травления (образцы №2–№4), представлены на рис. 3. Также исследовался образец с  $n^+$ - $p$ -переходом без пленки  $\text{por-Si}$  (образец №1), который являлся исходной структурой для формирования образцов №2–№4 (рис. 3). Наблюдаемые ГУ являются ловушками дырок в  $p$ -области исследуемой полупроводниковой структуры. Сведения о технологических

режимах формирования пленок por-Si и параметрах ГУ – энергии активации  $E_t$  и концентрации ловушек  $N_t$ , представлены в табл. 2. Кроме этого, в табл. 2 приведены значения напряжения холостого хода  $U_{OC}$  и плотности тока короткого замыкания  $J_{SC}$ , которые измерялись при освещении исследуемых образцов со стороны пленки por-Si светом галогенной лампы, направленным вдоль нормали к поверхности пленки por-Si.

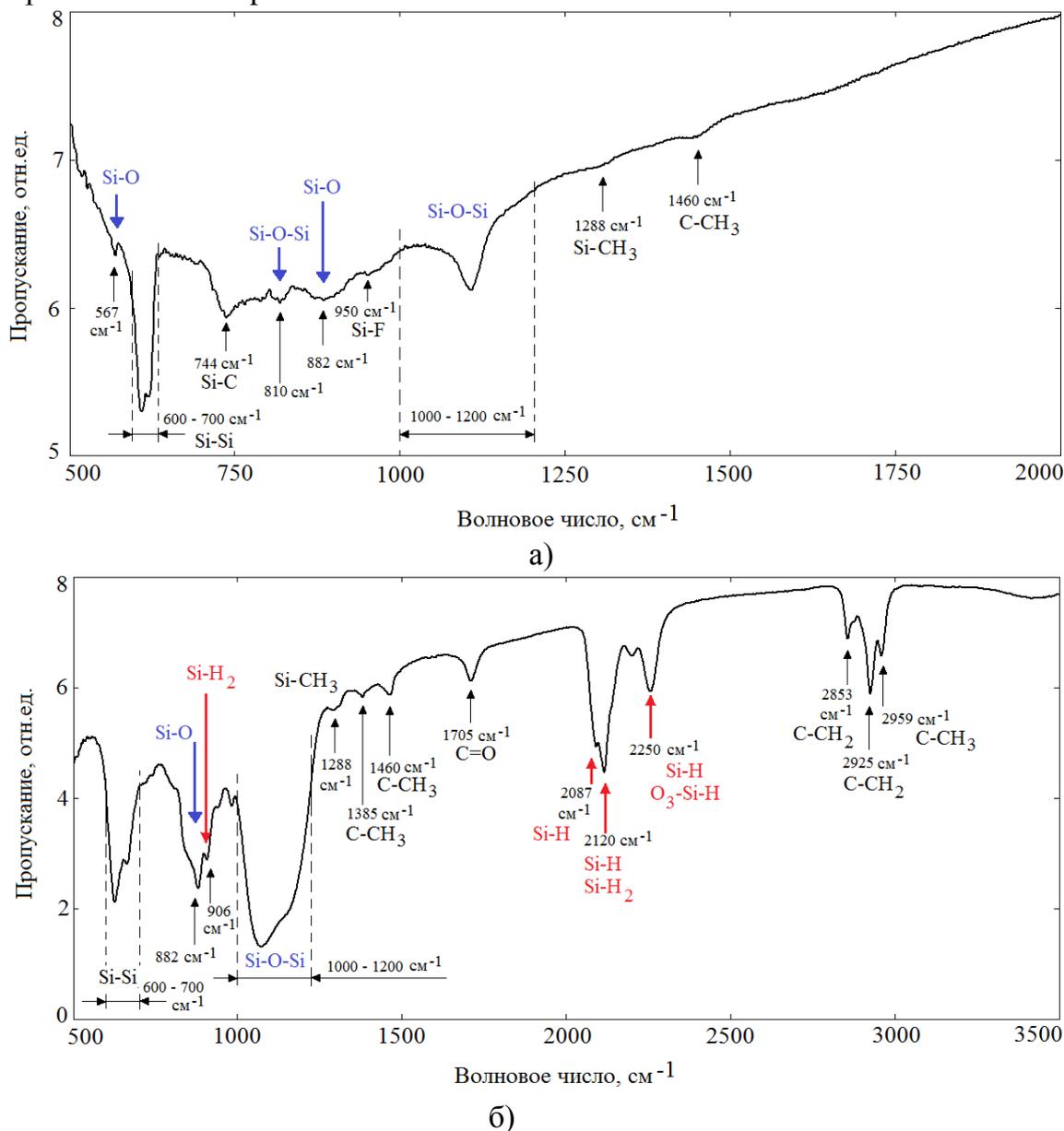


Рис. 1. Линии поглощения в ИК- спектрах образцов №1 (а) и №2 (б).

Формирование пленки por-Si на поверхности  $n^+$ -слоя, даже при небольших  $t_{et}$  ( $\leq 10$  с), сопровождается трансформацией дефектов с ГУ, что может быть связано с возникновением локальных проколов  $n^+$ -р-перехода. Снижение  $N_t$  ГУ Н5 с ростом величины  $t_{et}$  (табл. 2) может быть связано с эффектом вытравливания и пассивации дефектов при формировании пленки por-Si. Рост значений  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$  при увеличении  $t_{et}$  от 5 до 10 с, может объясняться снижением влияния рекомбинационных процессов в ОПЗ за счет уменьшения суммарной концентрации ГУ с  $1,10 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до  $2,90 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При достаточно больших значениях  $t_{et}$  (30 с), когда толщина пленки por-Si становится соизмеримой с глубиной залегания  $n^+$ -р-

перехода или превышает ее, образуются поверхностные состояния (рис. 3, табл.2). В результате значения  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$  снижаются вследствие усиления рекомбинационных процессов в ОПЗ  $n^+$ - $p$ -перехода.

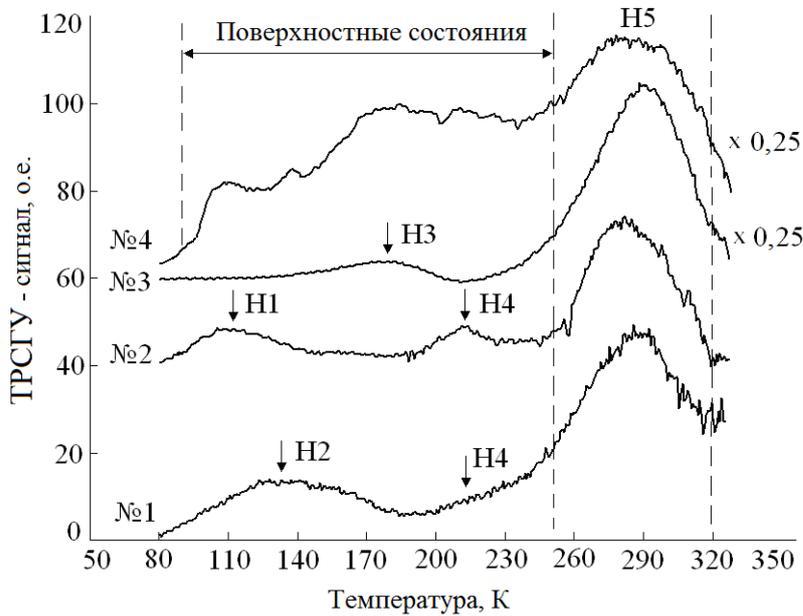


Рис. 3. ТРСГУ-спектры образцов №1–№4.

Таблица 2. Параметры ГУ и характеристики образцов.

| № | $t_{et}$ , с | Параметры ГУ  |                 |                      | Фотоэл. характеристики |                      |
|---|--------------|---|-----------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|   |              | ГУ  | $E_t$ , эВ      | $N_t$ , $см^{-3}$    | $U_{OC}$ , мВ          | $J_{SC}$ , $мА/см^2$ |
| 1 | -            | Н2  | $0,18 \pm 0,05$ | $2,78 \cdot 10^{15}$ | 505                    | 13,64                |
|   |              | Н4  | $0,34 \pm 0,03$ | $6,80 \cdot 10^{14}$ |                        |                      |
|   |              | Н5  | $0,49 \pm 0,06$ | $8,16 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
| 2 | 5            | Н1  | $0,08 \pm 0,03$ | $1,45 \cdot 10^{15}$ | 512                    | 22,20                |
|   |              | Н4  | $0,34 \pm 0,03$ | $1,57 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
|   |              | Н5  | $0,49 \pm 0,06$ | $8,00 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
| 3 | 10           | Н3  | $0,27 \pm 0,04$ | $2,31 \cdot 10^{14}$ | 523                    | 31,54                |
|   |              | Н5  | $0,49 \pm 0,06$ | $2,67 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
| 4 | 30           | Поверхностные состояния<br>$N_{ss} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ |                 |                      | 493                    | 16,19                |
|   |              | Н5  | $0,49 \pm 0,06$ | $1,37 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |

Спектры ТРСГУ образцов с пленкой  $por\text{-Si}$ , сформированной окрашивающим химическим травлением (рис.4, табл.3) и анодным электрохимическим травлением (рис.3, табл.2), имеют сходства. Общими для обоих типов образцов, являются ГУ Н3 и Н5. Увеличение значений  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$  для образцов №1-1, №1-2, №1-3, №2-1, №2-2, №3-1 по сравнению с образцом №1 может объясняться уменьшением  $N_t$  (табл.3). Образцы №1-2, №2-2, №3-1 с наиболее высокими значениями  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$ , в пределах подгрупп образцов с одинаковыми значениями  $C$ , имеют наименьшие значения  $N_t$  (табл. 3). Наблюдаемый рост  $J_{SC}$  при снижении  $N_t$  может объясняться уменьшением влияния процессов рекомбинации носителей с участием ГУ в ОПЗ  $n^+$ - $p$ -перехода. Отмеченное снижение  $N_t$  может быть объяснено вытравливанием и пассивацией дефектов при формировании  $por\text{-Si}$ .

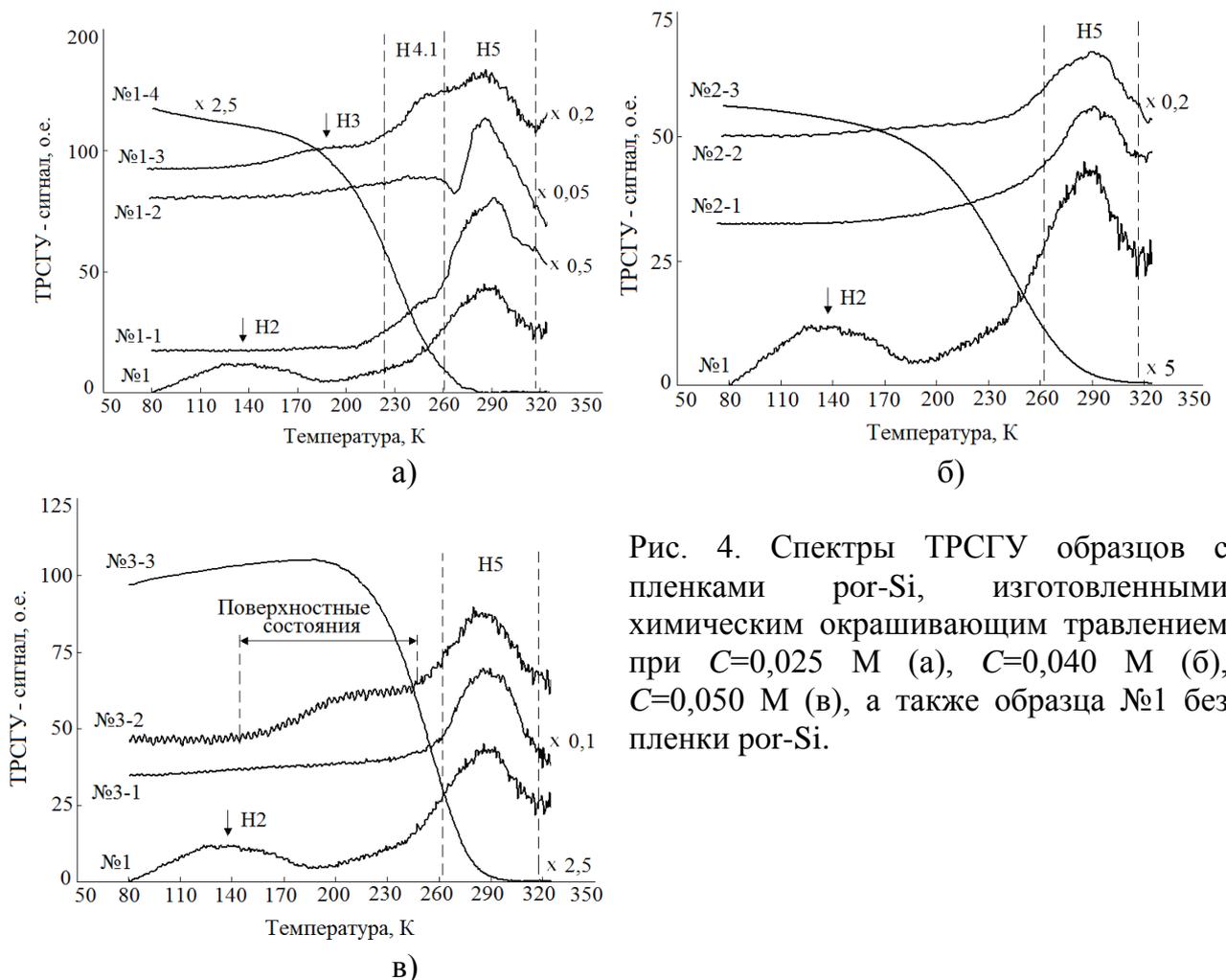


Рис. 4. Спектры ТРСГУ образцов с пленками пор-Si, изготовленными химическим окрашивающим травлением при  $C=0,025$  М (а),  $C=0,040$  М (б),  $C=0,050$  М (в), а также образца №1 без пленки пор-Si.

Таблица 3. Параметры ГУ и характеристики образцов.

| Образцы |       |                | Параметры ГУ            |                      |                      | Фотоэл. характеристики |                      |
|---------|-------|----------------|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| №       | C, М  | $t_{et}$ , мин | ГУ                      | $E_t$ , эВ           | $N_t$ , $см^{-3}$    | $U_{oc}$ , мВ          | $J_{sc}$ , $мА/см^2$ |
| 1       | -     | -              | Н2                      | $0,18 \pm 0,05$      | $2,78 \cdot 10^{15}$ | 505                    | 13,64                |
|         |       |                | Н4.1                    | $0,37 \pm 0,05$      | $3,26 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
|         |       |                | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $8,16 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
| 1-1     | 0,025 | 0,5            | Н4.1                    | $0,37 \pm 0,05$      | $3,35 \cdot 10^{15}$ | 510                    | 26,72                |
| Н5      |       |                | $0,49 \pm 0,06$         | $7,05 \cdot 10^{15}$ |                      |                        |                      |
| 1-2     | 0,025 | 1,0            | Н4.1                    | $0,37 \pm 0,05$      | $1,27 \cdot 10^{14}$ | 520                    | 29,55                |
| Н5      |       |                | $0,49 \pm 0,06$         | $5,31 \cdot 10^{14}$ |                      |                        |                      |
| 1-3     | 0,025 | 2,0            | Н3                      | $0,27 \pm 0,04$      | $5,77 \cdot 10^{14}$ | 520                    | 28,42                |
|         |       |                | Н4.1                    | $0,37 \pm 0,05$      | $1,42 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
|         |       |                | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $5,91 \cdot 10^{14}$ |                        |                      |
| 1-4     | 0,025 | 3,0            | Поверхностные состояния |                      |                      | 509                    | 10,99                |
| 2-1     | 0,040 | 0,5            | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $4,05 \cdot 10^{15}$ | 511                    | 28,71                |
| 2-2     |       | 1,0            | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $2,8 \cdot 10^{14}$  | 521                    | 30,60                |
| 2-3     |       | 3,0            | Поверхностные состояния |                      |                      | 483                    | 6,30                 |
| 3-1     | 0,050 | 0,5            | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $7,95 \cdot 10^{14}$ | 514                    | 30,68                |
| 3-2     |       | 1,0            | Поверхностные состояния |                      |                      | 492                    | 21,64                |
|         |       |                | Н5                      | $0,49 \pm 0,06$      | $8,15 \cdot 10^{15}$ |                        |                      |
| 3-3     | 0,050 | 3,0            | Поверхностные состояния |                      |                      | 467                    | 4,29                 |

Увеличение  $t_{et}$  в пределах подгруппы образцов с одинаковыми значениями  $C$  по сравнению с образцами №1-2, №2-2, №3-1, приводит к росту  $N_t$  и снижению величин  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$ , что может объясняться ростом влияния рекомбинации с участием ловушек. Наиболее высокие значения  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$  имеет образец №2-2, содержащий только один ГУ Н5 с наименьшей концентрацией ( $2,80 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) (табл. 3). В то же время, образец с наиболее высокими значениями  $U_{OC}$  и  $J_{SC}$ , в котором пленка  $\text{por-Si}$  формировалась анодным электрохимическим травлением, содержал ГУ Н3 и Н5 с концентрациями  $2,31 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $2,67 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , соответственно (табл. 2), суммарная концентрация ГУ для этого образца составляет  $2,90 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, применение окрашивающего химического травления для формирования пленки  $\text{por-Si}$  по сравнению с методом анодного электрохимического травления позволяет снизить суммарную концентрацию дефектов с ГУ на порядок величины (с  $2,90 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $2,80 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ).

В данной диссертационной работе была построена эквивалентная схема замещения полупроводниковой структуры, с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной электрохимическим или химическим окрашивающим травлением, над  $\text{p}^+\text{-p}$ -переходом (на внешней поверхности  $\text{p}^+$ -области). Для построения эквивалентной схемы замещения использовался метод спектроскопии импеданса. С помощью цифрового измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Белоруссия) были измерены зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и угла сдвига фазы  $\varphi$  от частоты измерительного сигнала в диапазоне  $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$  Гц. По результатам измерений построены годографы импеданса в виде зависимости Найквиста  $Z''=f(Z')$  ( $Z'$  и  $Z''$  – действительная и мнимая части импеданса, соответственно) для различных значений напряжения постоянного смещения  $U$  при прямом и обратном включении (рис. 5).

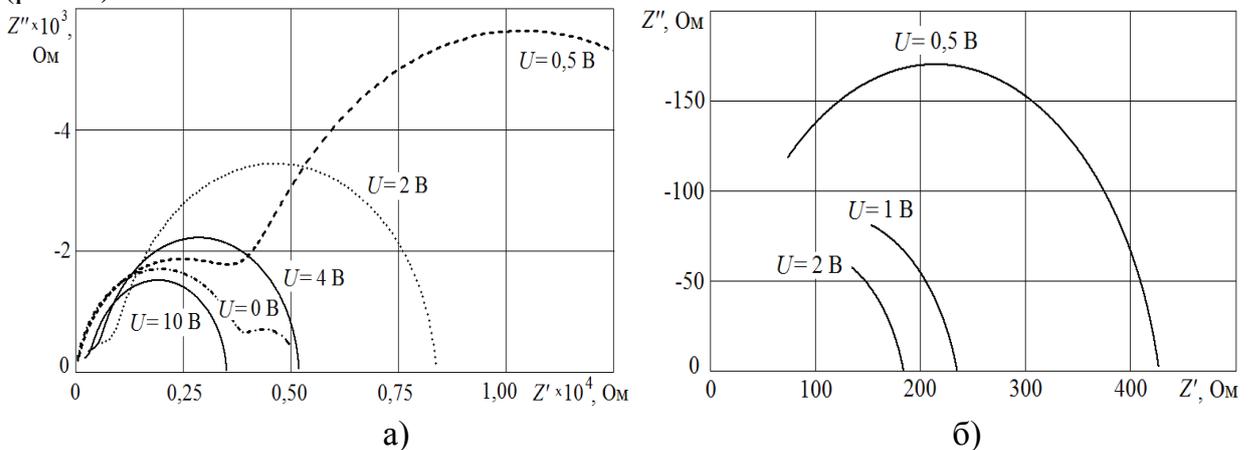


Рис. 5. Годографы импеданса исследуемого образца для различных значений обратного (а) и прямого (б) напряжения смещения.

Годографы импеданса при обратном смещении (рис.5,а), можно аппроксимировать следующим выражением:

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1 + A_1 R_1 (j\omega)^{\Psi_1}} + \frac{R_2}{1 + A_2 R_2 (j\omega)^{\Psi_2}}, \quad (1)$$

где  $R_0$  – омическое сопротивление контактов и квазинейтральной части  $\text{p}$ - области структуры;  $R_1, R_2, A_1, A_2$  – активные сопротивления и параметры элементов постоянной фазы  $\text{CPE}_1$  и  $\text{CPE}_2$ , соответственно;  $\Psi_1, \Psi_2$  – показатели

неоднородности. На основе выражения (1) эквивалентная схема замещения исследуемой структуры может быть представлена в виде последовательной цепочки на рис. 6.

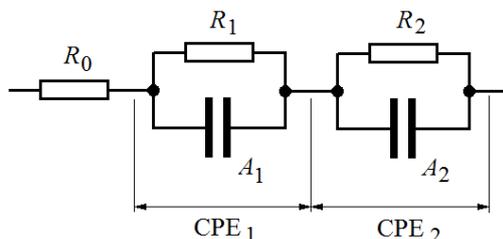


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения исследуемой полупроводниковой структуры.

В выражении (1) высокочастотной полуокружности соответствует второе слагаемое (элемент  $CPE_1$ ), низкочастотной полуокружности – третье слагаемое ( $CPE_2$ ). Для элементов  $CPE$ , составляющих схему замещения исследуемой полупроводниковой структуры, выполняется условие  $0,8 \leq \Psi < 1$ , следовательно, величины  $A_1$  и  $A_2$  в выражении (1) характеризуют частотную зависимость емкости. Это обусловлено присутствием в исследуемой структуре набора релаксаторов с распределением постоянных времени  $\tau_i = R_i C_i$ . Возникающая в результате дисперсия импеданса описывается элементом  $CPE$ , и обусловлена эффектами перезарядки ловушек, распределенными в некотором диапазоне энергий активации. Данная ситуация подтверждается результатами исследования температурной зависимости тока при прямом и обратном смещении в обсуждаемой полупроводниковой структуре. При прямом смещении годографы импеданса (рис.5,б) также описываются элементами  $CPE$ . Полный импеданс полупроводниковой структуры при прямом смещении снижается. При  $U > 0,5$ В ОПЗ  $n^+$ -р-перехода обогащается основными носителями. Внешнее напряжение оказывается в основном приложенным к пленке  $por-Si$ . При этом основной вклад в импеданс исследуемой структуры дают процессы, связанные с перезарядкой ловушек в  $por-Si$ . При прямом смещении можно использовать схему замещения на рис. 6. Для полупроводниковой структуры с пленкой  $por-Si$ , сформированной химическим окрашивающим травлением, схема замещения аналогична.

Вид ВФХ полупроводниковой структуры с  $n^+$ -р-переходом и пленкой  $por-Si$ , сформированной на  $n^+$ -поверхности, не соответствуют виду указанной характеристики  $n^+$ -р-перехода. Это обстоятельство в литературе не объясняется. В связи с указанным обстоятельством проводились исследования частотной зависимости ВФХ. Были исследованы четыре образца. Образец №1 представляет собой полупроводниковую структуру с  $n^+$ -р-переходом без пленки  $por-Si$ . Образцы №2 – №4 содержали пленки  $por-Si$  на  $n^+$ -поверхности. Пленки  $por-Si$  образцов №2, №3, №4 формировались методом анодного электрохимического травления при  $J_{et} = 20$   $mA/cm^2$  и  $t_{et} = 5, 10, 30$  с, соответственно. Измерения ВФХ образцов №2– №4 проводились с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 на частотах 1 кГц, 10 кГц, 100 кГц, 1 МГц. Для образца №1 ВФХ измерялись на частоте 1 МГц. Все измерения проводились при температуре образцов 300 К. Измеренные ВФХ представлены на рис. 7 в виде зависимостей  $(C/S)^{-2} = f(U)$  при обратном смещении. Линейность ВФХ на частоте 1МГц образца №1 свидетельствует о том, что  $n^+$ -р-переход в исследуемых полупроводниковых структурах перед формированием пленки  $por-Si$  являлся резким. Вид высокочастотных ВФХ (1 МГц) образцов №2– №4 существенно отличается от образца №1 (рис. 7). Для образцов №2 – №4 линейность ВФХ на рис. 7 свидетельствует о преобладающем влиянии барьерной

емкости резкого  $n^+$ -р-перехода, нелинейность – о преобладающем влиянии процессов в пленке  $\text{por-Si}$ .

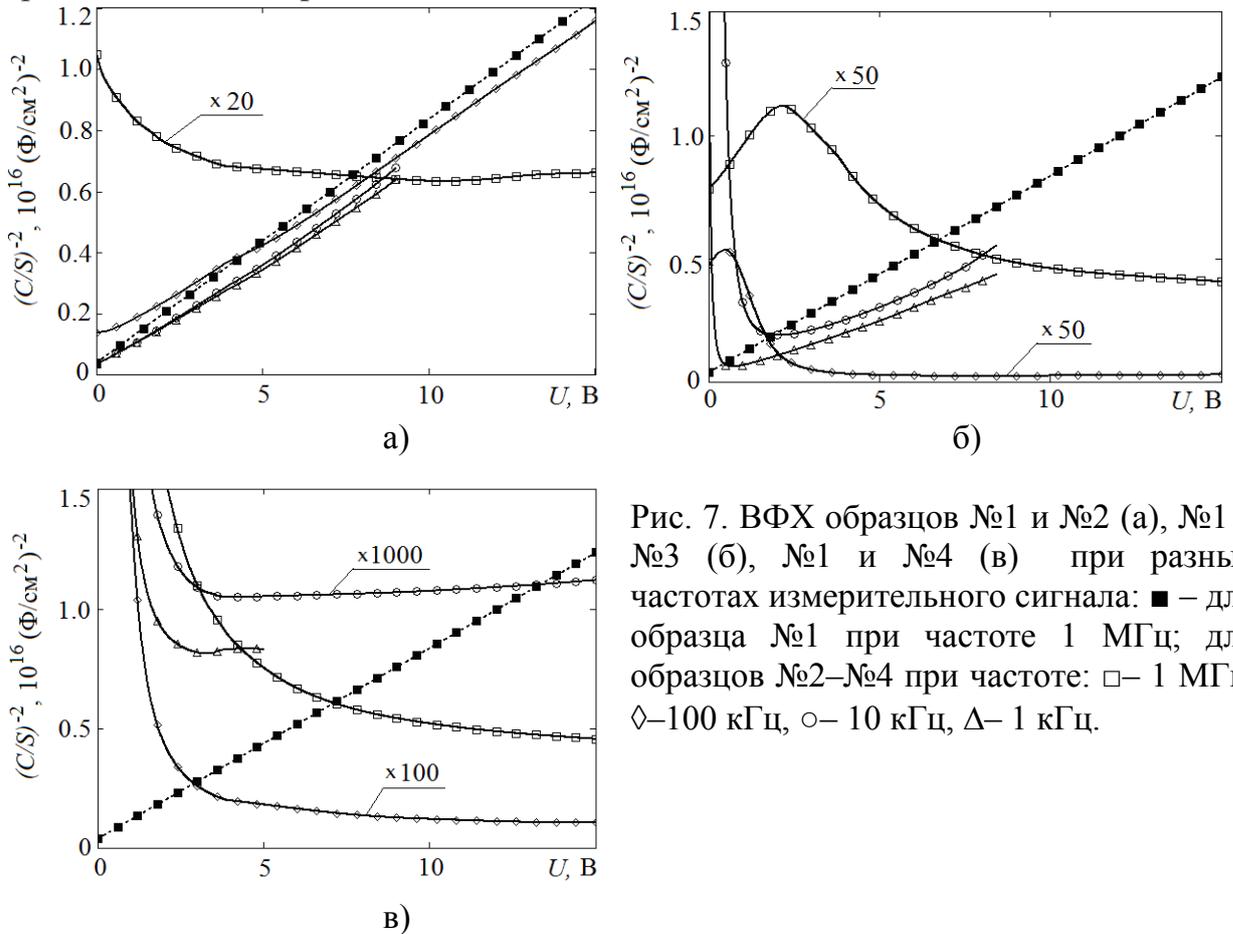


Рис. 7. ВФХ образцов №1 и №2 (а), №1 и №3 (б), №1 и №4 (в) при разных частотах измерительного сигнала: ■ – для образца №1 при частоте 1 МГц; для образцов №2–№4 при частоте: □– 1 МГц, ◇–100 кГц, ○– 10 кГц, Δ– 1 кГц.

На основе представленных результатов можно предложить модель строения слоев исследуемой полупроводниковой структуры в виде рис. 8. Пленка  $\text{por-Si}$  состоит из приповерхностной области с наиболее мелкими кремниевыми кристаллитами (слой 1 на рис.8) и внутренней области с более крупными кристаллитами (слой 2 на рис. 8). Исследуемая полупроводниковая структура также содержит проколы  $n^+$ -р-перехода (область 3 на рис.8), приводящие к возникновению ловушек с ГУ. Особенности ВФХ исследуемой полупроводниковой структуры могут быть объяснены с помощью емкостной эквивалентной схемы замещения, показанной на рис. 8. Параллельное соединение емкостей  $C_{pn}$  и  $C_{pnF}$  определяет общую емкость  $n^+$ -р-перехода. Величина  $C_{pn}$  – составляющая емкости  $n^+$ -р-перехода без учета влияния ловушек с ГУ, не зависящая от частоты измерительного сигнала. При обратном смещении величина  $C_{pn}$  определяется барьерной емкостью  $n^+$ -р-перехода. Составляющая емкости  $C_{pnF}$  зависит от частоты измерительного сигнала и определяется влиянием ловушек с ГУ в ОПЗ  $n^+$ -р-перехода, которые появляются при формировании пленки  $\text{por-Si}$ .

Последовательно соединенные емкости  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  определяют общую емкость пленки  $\text{por-Si}$  (рис. 8, области 1 и 2, соответственно). Величины  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  зависят от частоты измерительного сигнала, что обусловлено влиянием ловушек на поверхности кремниевых кристаллитов. С ростом  $t_{et}$  толщины слоев 1 и 2 (рис.8) пленки  $\text{por-Si}$  увеличиваются, следовательно, значения  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  при фиксированной частоте уменьшаются.

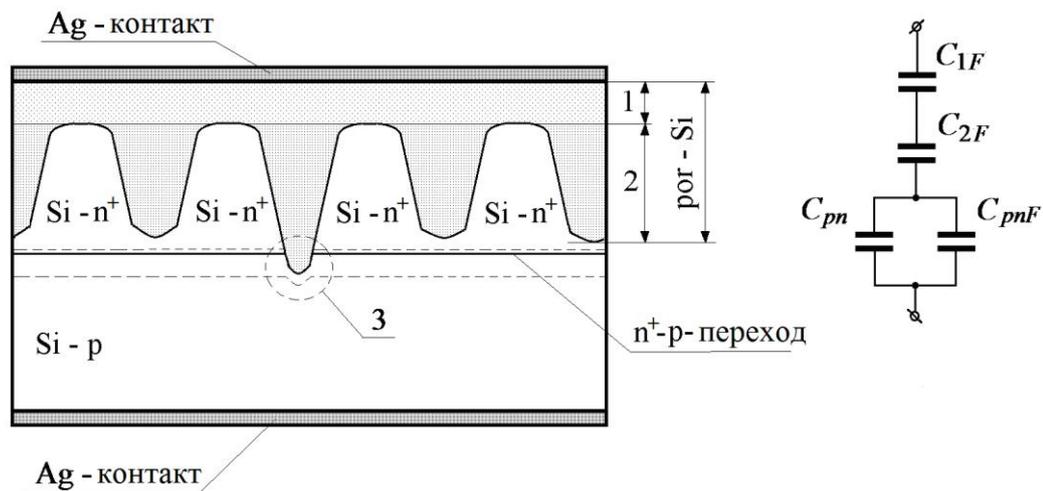


Рис. 8. Модель строения слоев исследуемой структуры и емкостная эквивалентная схема замещения: 1–приповерхностный слой por-Si; 2– внутренний слой por-Si; 3 – прокол  $n^+$ -p-перехода.

В соответствии с емкостной эквивалентной схемой замещения (рис.8) значение полной емкости полупроводниковой структуры с пленкой por-Si описывается выражением:

$$C = \left[ C_{1F}^{-1} + C_{2F}^{-1} + (C_{pn} + C_{pnF})^{-1} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Наблюдаемые особенности частотной зависимости ВФХ исследуемой полупроводниковой структуры можно объяснить на основе предложенной модели строения слоев (рис. 8) и формулы (2) следующим образом. При высокой частоте измерительного сигнала (1 МГц) общая емкость пленки por-Si, определяемая последовательным соединением  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$ , оказывается меньше, чем общая емкость  $n^+$ -p-перехода ( $C_{pn} + C_{pnF}$ ). Вклад составляющей  $C_{pnF}$  при этом не проявляется, так как ловушки с ГУ, имеющие длительные времена релаксации, не успевают следовать за измерительным сигналом. Вследствие указанной причины значения  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  на высокой частоте также имеют минимальные значения. Следовательно, при высокой частоте, на основании формулы (2) наибольший вклад в общую емкость вносит пленка por-Si ( $C_{1F}$  и  $C_{2F}$ ). При снижении частоты происходит рост составляющих емкости  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  за счет того, что процессы перезарядки ловушек на поверхности кремниевых кристаллитов успевают следовать за измерительным сигналом. Одновременно увеличивается общая емкость  $n^+$ -p-перехода ( $C_{pn} + C_{pnF}$ ) за счет роста составляющей  $C_{pnF}$ , которая определяется влиянием ловушек с ГУ. Если толщина пленки por-Si не превышает глубины залегания  $n^+$ -p-перехода, то вклад составляющей  $C_{pnF}$  относительно небольшой, и общая емкость пленки por-Si превышает емкость  $n^+$ -p-перехода. Следовательно, согласно (2) ВФХ определяется влиянием барьерной емкости  $n^+$ -p-перехода.

При прямом смещении поведение ВФХ исследуемой полупроводниковой структуры определяется главным образом влиянием ловушек на поверхности кремниевых кристаллитов в пленке por-Si.

Между емкостной схемой замещения исследуемой полупроводниковой структуры на рис. 8 и схемой замещения на рис. 6 можно установить следующую связь. Последовательно соединенные емкости  $C_{1F}$  и  $C_{2F}$  эквивалентны параметру  $A_1$  элемента постоянной фазы  $CPE_1$ . Параллельно соединенные емкости  $C_{pn}$  и  $C_{pnF}$  эквивалентны параметру  $A_2$  элемента постоянной фазы  $CPE_2$ .

Таким образом, вид ВФХ исследуемой полупроводниковой структуры, в диапазоне частот измерительного сигнала 1 кГц – 1 МГц определяется конкуренцией емкостей  $n^+$ - $p$ -перехода и пленки  $\text{por-Si}$ . Для полупроводниковой структуры с пленкой  $\text{por-Si}$ , сформированной химическим окрашивающим травлением, частотная зависимость ВФХ имеет аналогичный характер

**Третья глава** посвящена исследованию полупроводниковой структуры с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки  $\text{por-Si}$  после ее выращивания. Внедрение примеси диффузанта (фосфора) в пленку  $\text{por-Si}$  происходило непосредственно при ее выращивании. Создание  $n^+$ - $p$ -перехода производилось методом термической диффузии, а также при лазерном облучении пленки  $\text{por-Si}$  с примесью фосфора.

При изготовлении экспериментальных образцов использовались пластины монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Перед формированием пленки  $\text{por-Si}$  пластины подвергались текстурирующему травлению в 20%-м водном растворе КОН при температуре 90 °С. Пленка  $\text{por-Si}$  формировалась методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме. Использовался электролит состава  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4$  с соотношением компонентов 1:1:1. Рост пленок  $\text{por-Si}$  проводился при значениях  $J_{et}$  10, 20, 30, 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Для каждого значения  $J_{et}$  величина  $t_{et}$  составляла 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60 мин.

Проводилось исследование поперечного скола образцов с помощью электронного растрового микроскопа JEOL-JSM-6610LV (JEOL, Япония), содержащего энергодисперсионный анализатор элементного состава. Было установлено, что примесь фосфора содержится в приповерхностной области пленки  $\text{por-Si}$ , толщина которой составляет ~30% общей толщины пленки  $\text{por-Si}$ . Наличие примеси фосфора в пленке  $\text{por-Si}$  было обнаружено для образцов, изготовленных при  $J_{et}=20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=5-60$  мин, при  $J_{et}=30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=2-30$  мин, а также  $J_{et}=40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=2-20$  мин.

Формирование  $n^+$ - $p$ -перехода осуществлялось с помощью диффузии, которая производилась в один этап в электрической печи при температуре 1100 °С, в течение 10 и 15 мин. После диффузии проводилось химическое травление в 15%-м водном растворе HF с целью удаления поверхностной области пленки  $\text{por-Si}$ , окисленной в результате воздействия высокой температуры. Методом измерения поверхностной термоэдс определялся тип проводимости фронтальной поверхности (пленки  $\text{por-Si}$ ). Было установлено, что для образцов, в которых пленка  $\text{por-Si}$  формировалась при  $J_{et}=20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=5-60$  мин, при  $J_{et}=30 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=2-30$  мин, а также  $J_{et}=40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=2-20$  мин, после диффузии фронтальная поверхность имеет проводимость  $n$ -типа. Для проведения электрических измерений формировались серебряные контакты к пленке  $\text{por-Si}$  и тыльной стороне кремниевой пластины.

Изображения структуры поперечного скола экспериментальных образцов после выращивания пленки  $\text{por-Si}$  с примесью фосфора и проведения диффузии, полученные с помощью электронного растрового микроскопа, представлены на рис. 9. Изображения на рис. 9 принадлежат образцу с пленкой  $\text{por-Si}$ , выращенной при  $J_{et}=20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и  $t_{et}=30$  мин, диффузия проводилась при  $T=1100$  °С в течение 10 мин. Пленка  $\text{por-Si}$  после диффузии преимущественно сохраняет вертикальную столбчатую структуру, также сохраняется четкая граница между  $\text{por-Si}$  и монокристаллической подложкой (рис. 9).

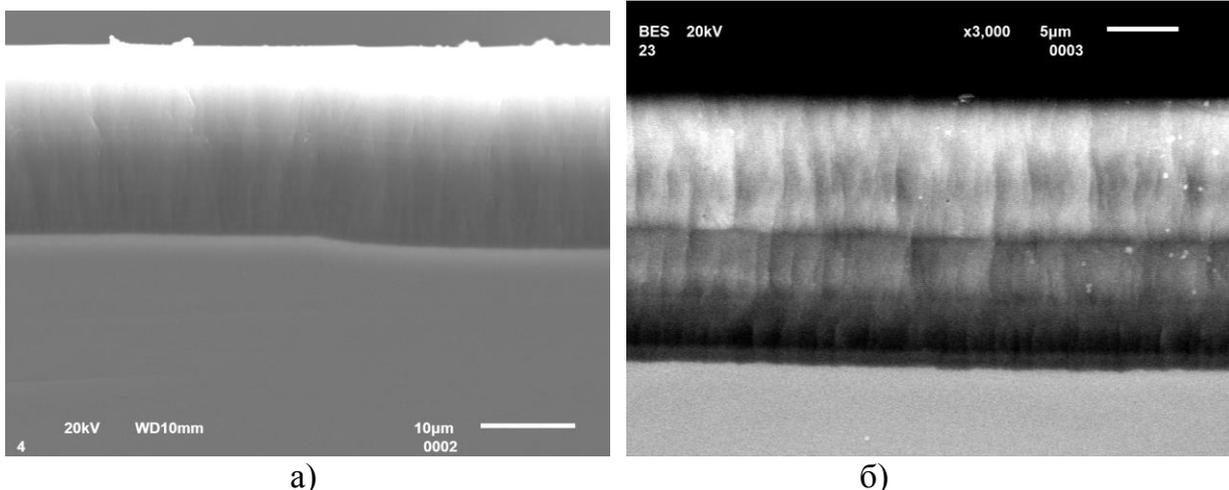


Рис. 9. Изображение поперечного среза образца после выращивания пленки пор-Si (а) и после проведения диффузии (б).

С помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) был измерен профиль распределения фосфора после диффузии (рис. 10). Для измерений использовался образец, в котором пленка пор-Si формировалась при  $J_{et} = 20 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{et} = 10$  мин, диффузия проводилась при  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Из профиля распределения концентрации на рис. 10 следует, что фосфор проникает внутрь пленки пор-Si по направлению к подложке.

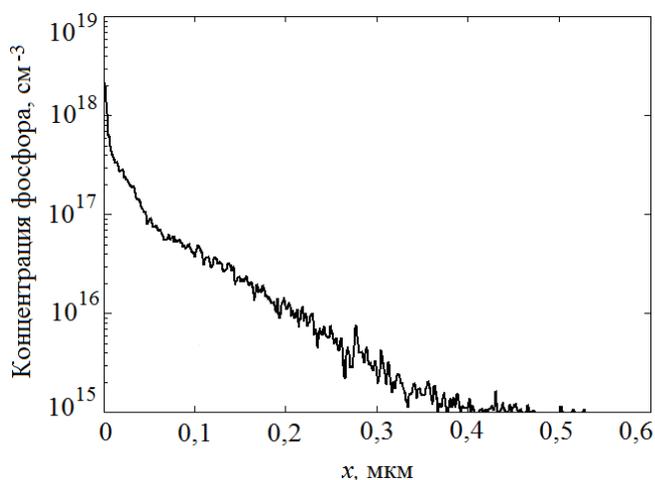


Рис. 10. Профиль распределения концентрации фосфора.

С целью исследования особенностей микроструктуры пленки пор-Si проводилось измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра U-1000 (Jobin Ivon), оборудованного приставкой для исследования микрообразцов. Возбуждение КРС осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм. Представлены результаты исследования образца с пленкой пор-Si, сформированной при  $J_{et} = 20 \text{ мА/см}^2$  и  $t_{et} = 10$  мин, диффузия проводилась при  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. На рис. 11,а представлены спектры КРС, измеренные после выращивания пленки пор-Si (рис. 11,а, кривая 1) и после проведения диффузии (рис. 11,а, кривая 2). Также на рис. 11,а (кривая 3) показан спектр КРС монокристаллической подложки. Спектры, показанные на рис. 11,а, измерялись в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца. Спектральная линия КРС первого порядка кремния для пленки пор-Si, непосредственно после выращивания (рис. 11,а, кривая 1), имеет значительное уширение и заметно смещена в низкочастотную область относительно частоты  $521 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром монокристаллического кремния (рис. 11,а, кривая 3) вследствие эффекта пространственного ограничения фононов. Средний диаметр кремниевых

кристаллитов в пленке *por-Si* до проведения диффузии, определенный по спектру на рис. 11,а (кривая 1), составляет 2,9 нм. Также в рассматриваемом спектре присутствует широкая полоса в области  $480\text{ см}^{-1}$ , связанная с наличием аморфизированной фазы в пленке *por-Si*. В результате диффузии происходит сужение линии первого порядка КРС и уменьшение сдвига относительно частоты  $521\text{ см}^{-1}$  (рис. 11,а, кривая 2). Также исчезает спектральная линия  $480\text{ см}^{-1}$ . При этом на спектре КРС появляется линия  $302\text{ см}^{-1}$ , которая также присутствует в спектре монокристаллической кремниевой подложки (вставка на рис. 11,а), и не наблюдается в пленке *por-Si* непосредственно после выращивания. Эта линия обусловлена поперечным акустическим фоном второго порядка (2ТА) и характерна для монокристаллического кремния. Нарушения кристаллической решетки кремния приводят к снижению интенсивности и исчезновению линии  $302\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС.

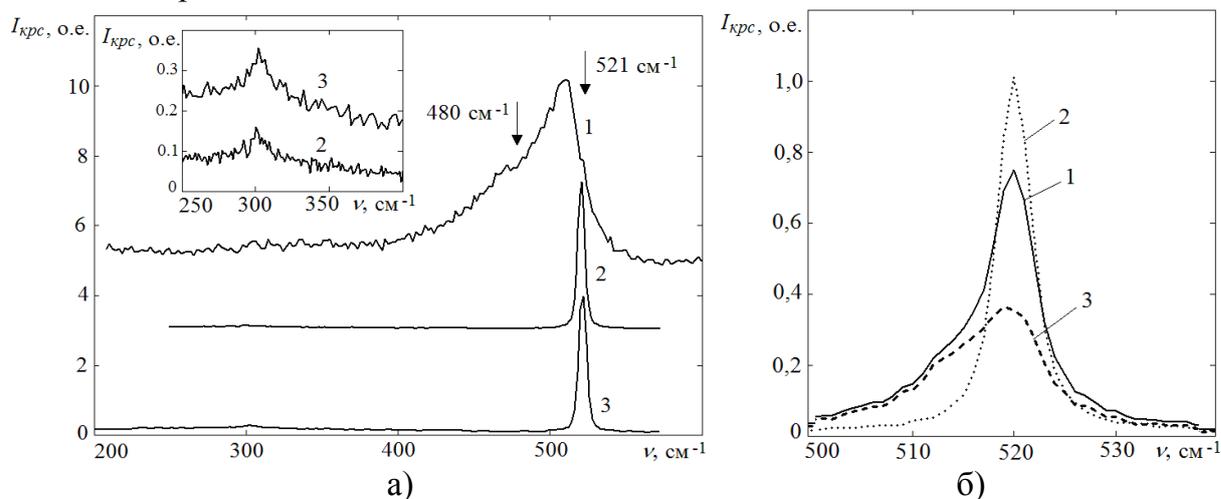


Рис. 11. а) Спектры КРС после выращивания пленки *por-Si* (1), после проведения диффузии (2), монокристаллической кремниевой подложки (3); на вставке показаны фрагменты спектров 2 и 3 вблизи линии  $302\text{ см}^{-1}$ ; б) спектры КРС, измеренные на поперечном сколе: 1 – приповерхностной области, 2 – середины монокристаллической подложки, 3 – разность спектров 1 и 2.

Для уточнения особенностей микроструктуры поверхностного слоя исследуемого образца, проводилось измерение спектров КРС пленки *por-Si* и монокристаллической подложки вблизи линии первого порядка на поперечном сколе с более высоким разрешением (рис. 11,б, кривые 1 и 2). В результате анализа результирующего спектра (рис. 11,б, кривая 3), полученного вычитанием контуров указанных спектральных линий, установлено, что средний диаметр кремниевых кристаллитов пленки *por-Si* составляет 10,0 нм.

Таким образом, в результате действия высоких температур при проведении диффузии микроструктура пленки *por-Si* претерпевает значительные изменения – исчезает аморфизированная фаза, и увеличиваются размеры кремниевых кристаллитов. Следовательно, происходит частичная перекристаллизация пленки *por-Si*.

Проводились измерения спектров фототока  $I_{\phi}=f(\lambda)$  экспериментальных образцов с  $n^+$ - $p$ -переходом при  $U=0\text{ В}$  и  $T=300\text{ К}$ . Образцы освещались производилось вдоль нормали к поверхности пленки *por-Si*. На рис. 12 представлен типичный спектр фототока образца с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки *por-Si* (кривая 1), также для сравнения показан спектр полупроводниковой

структуры с  $n^+$ -р-переходом без пленки  $\text{por-Si}$  (рис. 12, кривая 2). Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  материала базовой образцов с  $n^+$ -р-переходом, сформированным внутри пленки  $\text{por-Si}$ , определенные по длинноволновому спаду зависимости  $I_{\phi}=f(\lambda)$ , составили 1,19 – 1,21 эВ. Указанные значения  $E_g$  превышают величину ширины запрещенной зоны монокристаллического кремния (1,12 эВ). Следовательно, поглощение света, приводящее к генерации носителей заряда, осуществляется в кремниевых кристаллитах пленки  $\text{por-Si}$ , имеющих нанометровые размеры, в которых проявляется размерный эффект, приводящий к увеличению  $E_g$ .

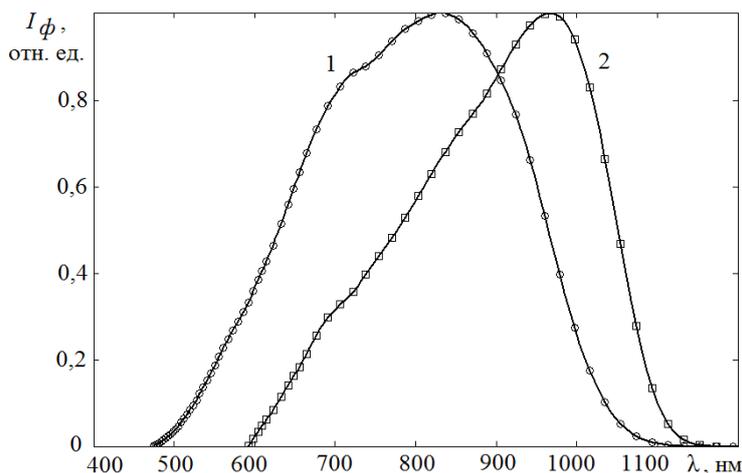


Рис. 12. Спектры фототока образцов с  $n^+$ -р-переходом, содержащем пленку  $\text{por-Si}$  (1) и без пленки  $\text{por-Si}$  (2).

Анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов полупроводниковой структуры с  $n^+$ -р-переходом, сформированным внутри пленки  $\text{por-Si}$ , показал, что процессы переноса носителей заряда определяются моделью токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), а также проявляется механизм, характерный для  $n^+$ -р-перехода, который описывается выражением

$$J \propto \exp\left(\frac{qU}{nkT}\right), \quad (3)$$

где  $J$  – величина плотности тока, протекающего через структуру,  $q$  – элементарный заряд;  $n$  – показатель неидеальности р-п-перехода;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура [12]. При прямом и обратном смещении существенное влияние оказывают ловушки с энергиями активации, распределенными в непрерывном диапазоне значений.

Для уточнения свойств  $n^+$ -р-перехода, сформированного внутри пленки  $\text{por-Si}$ , были исследованы ВФХ, измеренные на частоте 1 МГц с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 при  $T=300$  К. Характер ВФХ исследованных образцов был идентичен. На рис. 13 представлена типичная ВФХ исследуемых образцов, измеренная при обратном смещении. Нелинейность ВФХ, представленной на рис. 13, свидетельствует о том, что  $n^+$ -р-переход исследуемых образцов не является резким, и в базовой области концентрация примеси распределена неравномерно. Величина диффузионного потенциала  $V_{bi}$  исследуемых образцов изменялась в диапазоне 1,32 – 0,97 В, что заметно превышает значение, характерное для р-п-переходов на основе монокристаллического кремния (0,65–0,70 В).

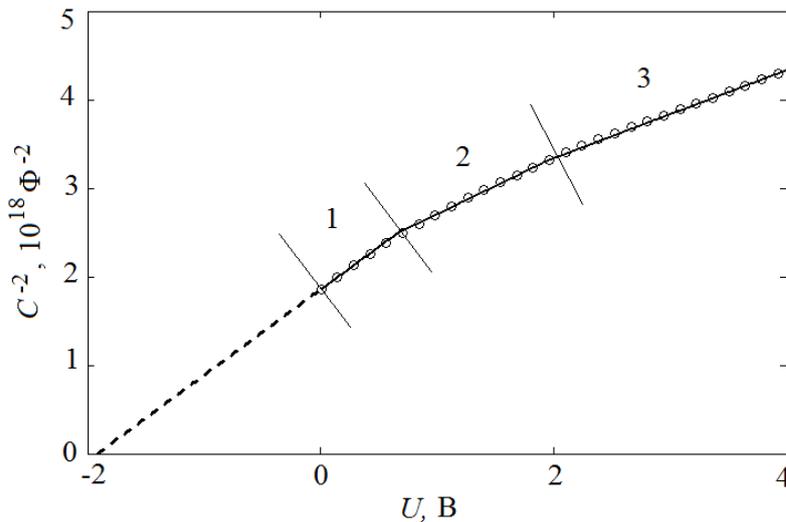


Рис. 13. ВФХ исследуемого образца на частоте 1 МГц при обратном смещении.

Наблюдаемую ситуацию можно объяснить, анализируя соотношение

$$qV_{bi} = E_g - kT \ln \left( \frac{N_C N_V}{N_D N_A} \right), \quad (4)$$

где  $N_C$  – плотность состояний в зоне проводимости,  $N_V$  – плотность состояний в валентной зоне,  $N_D$  – концентрация донорной примеси в n-области,  $N_A$  – концентрация акцепторной примеси в p-области. Из выражения (4) следует, что при одних и тех же значениях концентрации примеси в n- и p-областях величина  $V_{bi}$  будет больше для p-n-перехода, сформированного в полупроводнике с большей шириной запрещенной зоны.

Таким образом, в исследованных образцах n<sup>+</sup>-p-переход формируется внутри наноразмерных кремниевых кристаллитов, составляющих пленку por-Si, в которых величина  $E_g$  больше, чем в монокристаллической кремниевой подложке вследствие эффекта размерного ограничения.

Также в диссертационной работе изучались свойства полупроводниковой структуры с n<sup>+</sup>-p-переходом, сформированным лазерным излучением внутри пленки por-Si, содержащей примесь фосфора. Для изготовления экспериментальных образцов использовались пластины с пленками por-Si, выращенными анодным электрохимическим травлением в электролите HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с соотношением компонентов 1:1:1, при  $J_{et}=20$  мА/см<sup>2</sup> и  $t_{et}=10$  мин. Пленки por-Si облучались вдоль нормали к поверхности импульсным лазером LS-2147A (Nd:YAG) (ЛОТИС, Беларусь) с генератором гармоник. В результате измерения поверхностной термоэдс было установлено, что у образцов, облученных однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс, при длине волны  $\lambda=355$  нм и плотностях энергии  $E=0,3-0,7$  Дж/см<sup>2</sup>, фронтальная поверхность имеет n-тип проводимости. Полное удаление пленки por-Si длительным травлением в водном растворе HF приводит к исчезновению n-области. Для измерения электрофизических характеристик к пленке por-Si, подвергнутой облучению, и тыльной стороне образца припаивались индиевые омические контакты. Перед формированием омических контактов проводилось травление исследуемых образцов в водном растворе HF (10%) для удаления поверхностного окисленного слоя por-Si.

Образцы, облученные лазером при  $\lambda=355$  нм и  $E=0,3-0,7$  Дж/см<sup>2</sup>, имели одинаковый характер топологии поверхности и структуры поперечного скола, типичные изображения, полученные растровым электронным микроскопом JSM-

6610 LV, представлены на рис. 14. Воздействие лазерного импульса приводит к испарению частиц кремния с поверхности *por-Si*. Испаряемые кремниевые частицы окисляются на воздухе, и после прекращения действия лазерного импульса осаждаются обратно на поверхность образца в виде окислов кремния. В результате поверхность пленки *por-Si* в облученной области покрыта частицами окислов кремния сферической формы субмикронного размера (рис. 14,а). Толщина слоя, содержащего сферические частицы окислов кремния, не превышает 0,5–0,8 мкм (рис. 14,б).

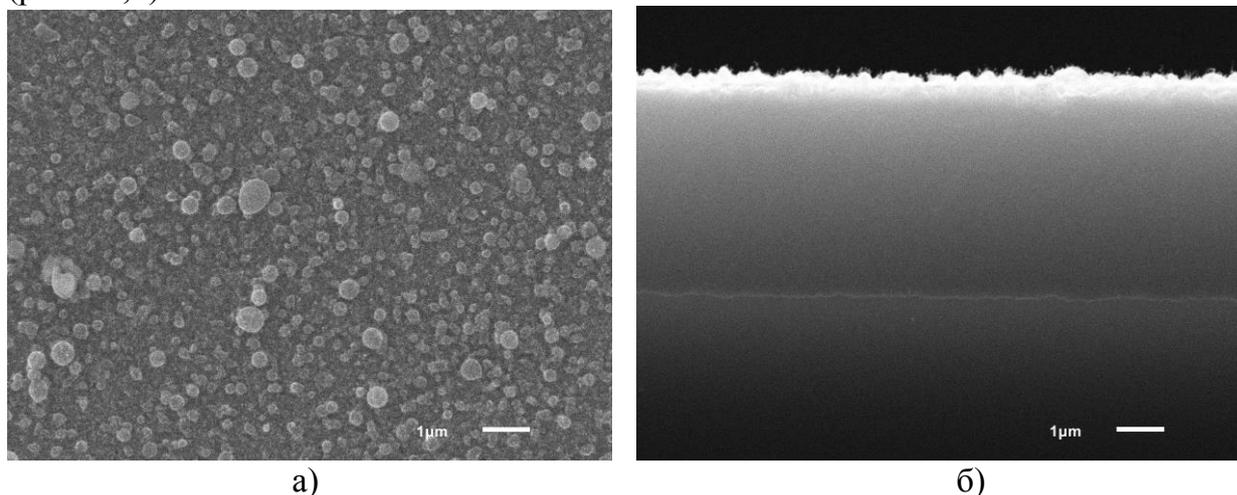


Рис. 14. Изображение типичного фрагмента поверхности (а) и поперечного скола (б) образца после лазерного облучения.

С целью изучения трансформации микроструктуры пленки *por-Si* под влиянием лазерного облучения, были исследованы спектры КРС. Возбуждение КРС осуществлялось излучением аргонового лазера на длине волны 488 нм. Спектры измерялись в стандартной геометрии, когда лазерный луч и рассеянный свет направлены вдоль нормали к поверхности образца. На рис. 15,а приведены спектры КРС исследуемых образцов вблизи линии первого порядка кремния ( $521 \text{ см}^{-1}$ ).

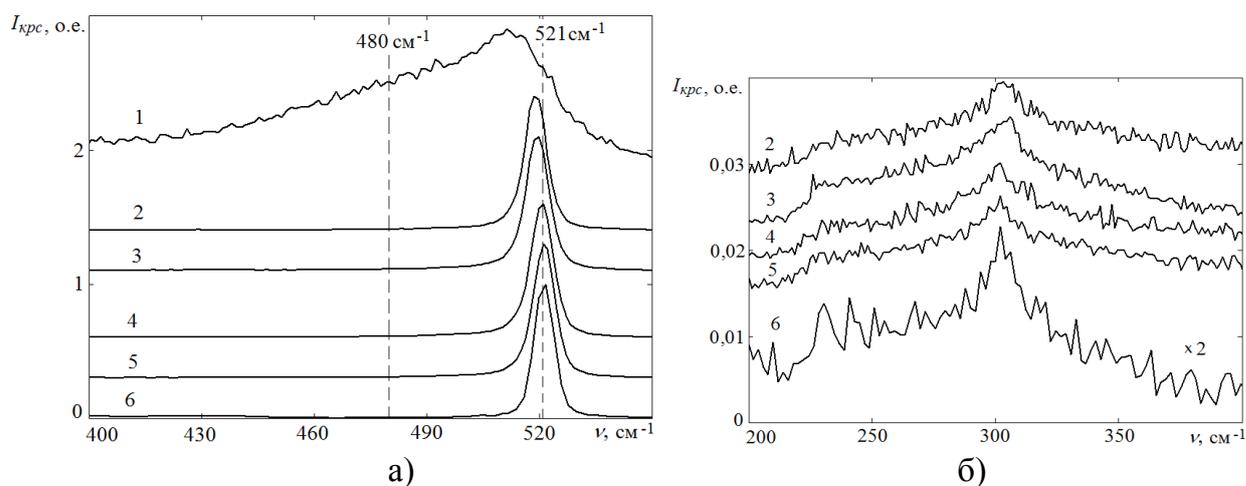


Рис. 15. Спектры КРС пленки *por-Si* экспериментальных образцов вблизи линий  $521 \text{ см}^{-1}$  (а) и  $302 \text{ см}^{-1}$  (б) до облучения лазером (1); после облучения лазером при значениях плотности энергии импульса  $E$ , Дж/см<sup>2</sup>: (2) –0,3, (3) –0,4, (4) –0,6, (5) – 0,7; (6) – монокристаллической кремниевой подложки.

Для образца с пленкой  $\text{por-Si}$ , не подвергнутого лазерному облучению (рис. 15,а, кривая 1), вид спектральной линия КРС первого порядка кремния определяется эффектом пространственного ограничения фононов в ансамблях наноразмерных кремниевых кристаллитов. Средний диаметр кристаллитов составляет 2,7 нм. В результате лазерного облучения линия первого порядка КРС сужается, а также уменьшается ее сдвиг относительно частоты  $521 \text{ см}^{-1}$  (рис. 15,а, кривые 2–5), что свидетельствует об увеличении среднего размера кремниевых кристаллитов в пленке  $\text{por-Si}$ . Для образцов, облученных при  $E=0,3 \text{ Дж/см}^2$  и  $0,4 \text{ Дж/см}^2$  средний размер кремниевых кристаллитов составил 9,0 и 11,0 нм, соответственно (кривые 2 и 3 на рис. 15,а). В пленках  $\text{por-Si}$ , облученных при  $E=0,6$  и  $0,7 \text{ Дж/см}^2$  (кривые 4 и 5 на рис. 15,а) эффект размерного ограничения в кремниевых кристаллитах отсутствует. Облучение пленки  $\text{por-Si}$  при  $E=0,3-0,7 \text{ Дж/см}^2$  приводит к исчезновению линии  $480 \text{ см}^{-1}$ , связанной с наличием аморфизированной фазы (рис. 15). Также, облучение лазером при  $E=0,3-0,7 \text{ Дж/см}^2$  приводит к появлению линия  $302 \text{ см}^{-1}$  (рис. 15,б), которая характерна для монокристаллического кремния. Таким образом, облучение пленки  $\text{por-Si}$  одиночным лазерным импульсом длительностью 18 нс при  $\lambda=355 \text{ нм}$  и  $E=0,3-0,7 \text{ Дж/см}^2$  приводит к исчезновению аморфизированной фазы и увеличению среднего диаметр кремниевых кристаллитов, что может объясняться частичной перекристаллизацией  $\text{por-Si}$ .

Анализ спектров фототока  $I_\phi=f(\lambda)$  показал, что для образцов, изготовленных при  $E=0,3-0,4 \text{ Дж/см}^2$  (рис. 16, кривая 1), величина  $E_g$  составила 1,18 эВ, следовательно, поглощение света, приводящее к генерации носителей заряда, происходит в кремниевых кристаллитах пленки  $\text{por-Si}$ , в которых реализуется размерный эффект. Для образцов, изготовленных при  $E=0,6-0,7 \text{ Дж/см}^2$ , величина  $E_g$  составляет 1,12 эВ, что совпадает с шириной запрещенной зоны монокристаллического кремния.

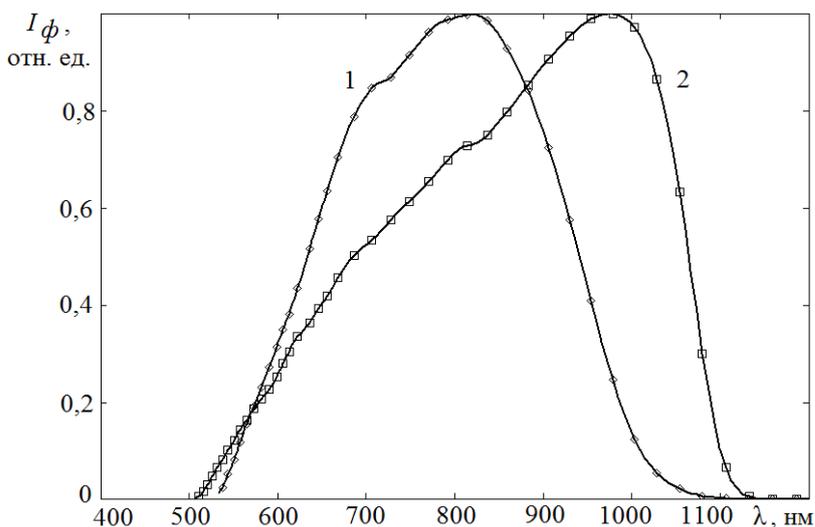


Рис. 16. Спектры фототока образцов с  $n^+$ - $p$ -переходом, сформированным внутри пленки  $\text{por-Si}$  лазерным излучением: 1 – при  $E=0,3-0,4 \text{ Дж/см}^2$ ; 2 – при  $E=0,6-0,7 \text{ Дж/см}^2$ .

В результате изучения ВАХ установлено, что в исследуемых экспериментальных образцах при прямом смещении перенос носителей заряда определяется рекомбинацией носителей в ОПЗ  $n^+$ - $p$ -перехода и описывается выражением (3), также проявляются процессы, определяемые моделью ТОПЗ. При обратном смещении наблюдается лавинный пробой с участием ловушек.

Для уточнения характеристик  $n^+$ - $p$ -перехода проводились измерения ВФХ на частоте 1 МГц, при  $T=300$  К с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20. Для образцов, в которых пленка  $\text{por-Si}$  облучалась при  $E=0,3-0,4$  Дж/см<sup>2</sup>, и  $E=0,6-0,7$  Дж/см<sup>2</sup>, характер ВФХ имеет существенные различия (рис.17).

Для образцов, облученных при  $E=0,3-0,4$  Дж/см<sup>2</sup>, ВФХ, измеренные при обратном смещении, представленные в координатах  $(C/S)^2=f(U)$ , линейны (рис. 17,а), следовательно исследуемый  $n^+$ - $p$ -переход является резким. Величина  $V_{bi}$   $n^+$ - $p$ -перехода для образца, облученного при  $E=0,4$  Дж/см<sup>2</sup>, составляет 1,83 В. Для образца, облученного при  $E=0,4$  Дж/см<sup>2</sup>  $V_{bi}=1,70$  В. Указанные значения  $V_{bi}$  превышают типичные значения для  $p$ - $n$ -перехода на основе монокристаллического кремния (0,65– 0,70 В), что может быть объяснено более высоким значением  $E_g$  в базовой области  $n^+$ - $p$ -перехода исследуемых полупроводниковых структур, по сравнению с монокристаллической подложкой. Для образцов, в которых пленка  $\text{por-Si}$  облучалась при  $E=0,6-0,7$  Дж/см<sup>2</sup>, ВФХ при обратном смещении не линейна (рис. 17,б), следовательно  $n^+$ - $p$ -переход не является резким. Величины  $V_{bi}$  для образцов, облученных при  $E=0,6$  Дж/см<sup>2</sup> и  $E=0,7$  Дж/см<sup>2</sup>, составили 0,73 В и 0,68 В, соответственно, что близко к значениям для  $p$ - $n$ -переходов на основе монокристаллического кремния.

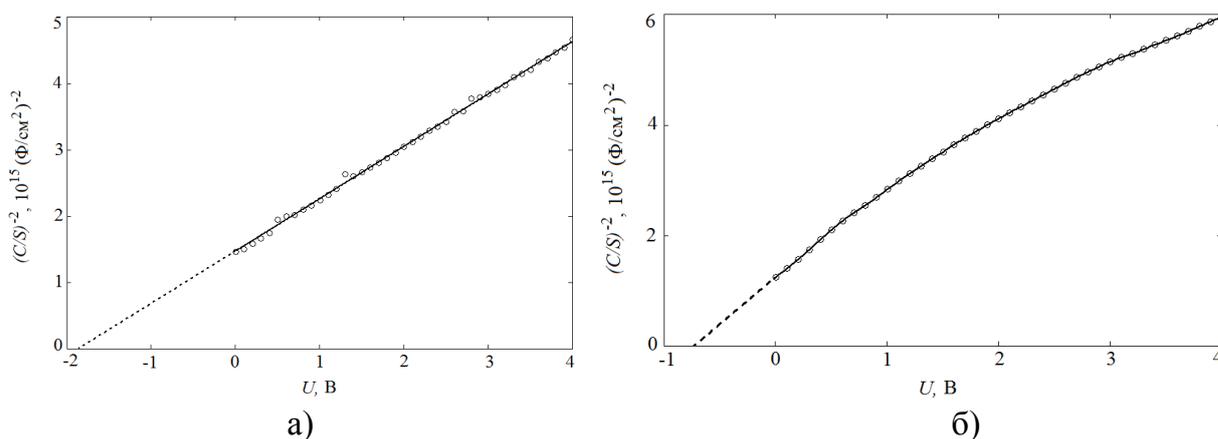


Рис. 17. ВФХ образцов с пленкой  $\text{por-Si}$ , облученной лазером при  $E=0,3-0,4$  Дж/см<sup>2</sup> (а), при  $E=0,6-0,7$  Дж/см<sup>2</sup> (б).

**Глава 4** посвящена решению проблемы улучшения фотоэлектрических характеристик полупроводниковой структуры  $\text{CdS/por-Si/p-Si}$ , а именно – повышению значений напряжения холостого хода  $U_{OC}$ , плотности тока короткого замыкания  $J_{SC}$ , ширины области спектральной чувствительности  $\Delta\lambda_{0,5}$ . Проанализированы известные способы улучшения фотоэлектрических характеристик. Разработан новый способ повышения значений  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  полупроводниковой структуры  $\text{CdS/por-Si/p-Si}$  за счет управляемого изменения профиля распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероперехода  $\text{por-Si/p-Si}$  путем задания значений плотности тока  $J_{et}$  и длительности процесса анодного электрохимического травления  $t_{et}$  при формировании пленки  $\text{por-Si}$ .

В качестве подложек для изготовления экспериментальных образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Пленка  $\text{por-Si}$  формировалась методом анодного электрохимического травления в

гальваностатическом режиме, в электролите HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (соотношение 1:1). Было изготовлено несколько партий образцов с разными значениями  $J_{et}$  и  $t_{et}$  (табл. 4). Толщина пленки p-Si для всех образцов составляла  $2,2 \pm 0,3$  мкм. Для формирования пленок CdS использовался метод гидрохимического осаждения (метод химической ванны). Для всех образцов толщина пленки CdS составляла  $1,8 \pm 0,2$  мкм. На противоположных поверхностях образца формировались омические контакты к p-Si-подложке и пленке CdS посредством пайки индия.

Исследование температурной зависимости ВАХ экспериментальных образцов гетероструктуры CdS/p-Si/p-Si показало, что базовая область сосредоточена преимущественно в приповерхностной области p-Si гетероперехода p-Si/p-Si.

Проводилось исследование влияния профиля распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероструктуры CdS/p-Si/p-Si на ее фотоэлектрические характеристики (значения  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $\Delta\lambda_{0,5}$ ). С помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 измерялись ВФХ на частоте 1 МГц при обратном смещении (рис. 18,а). По результатам измерения ВФХ  $C(U)$  проводилось вычисление профиля распределения концентрации примеси в базовой области исследуемой структуры  $N_b(x)$  (рис. 18,б). Значения  $N_b$  вычислялись по формуле

$$N_b = \frac{2}{q\epsilon_0 S^2} \cdot \left( -\frac{dC(U)^{-2}}{dU} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где  $S$  – площадь гетероперехода,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника базовой области гетероперехода,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума [12]. Значения координаты  $x$  вычислялись по формуле [12]:

$$x = \frac{\epsilon_0 S}{C(U)}. \quad (6)$$

Профили  $N_b(x)$  исследуемых образцов представлены на рис. 18,б. На основе полученной зависимости  $N_b(x)$  вычислялись профили распределения напряженности электрического поля  $E(x)$  в ОПЗ исследуемых образцов:

$$E(x) = -\frac{q}{\epsilon_0} N_b(x) \cdot (x - W), \quad (7)$$

где  $W$  – ширина ОПЗ [12]. Зависимости  $E(x)$  представлены на рис. 18,в.

С целью получения информации о ловушках проводилось исследование гистерезиса ВФХ, измеренных на частоте 1 МГц в области обратных смещений. Для этого были измерены ВФХ  $C_{IN}(U)$  при прямом ходе развертки постоянного напряжения смещения от 0 до  $U_m$ , и  $C_{OUT}(U)$  – при обратной развертке от  $U_m$  до 0. Здесь  $U_m$  – предельное значение постоянного напряжения смещения, до которого производится развертка постоянного напряжения смещения  $U$ . Концентрация ловушек  $N_t$  определялась по формуле

$$N_t = \frac{1}{qWS} \int_0^{U_m} |C_{IN}(U) - C_{OUT}(U)| dU. \quad (8)$$

Для оценки фотоэлектрических характеристик измерялись значения напряжения холостого хода  $U_{OC}$  и плотности тока короткого замыкания  $J_{SC}$  при освещении образцов со стороны пленки CdS вдоль нормали к поверхности слоя CdS. Также проводились измерения спектров фотоэдс  $U_{\phi} = f(\lambda)$ , по которым определялась ширина области спектральной чувствительности  $\Delta\lambda_{0,5}$ . Результаты исследований представлены в табл. 4.

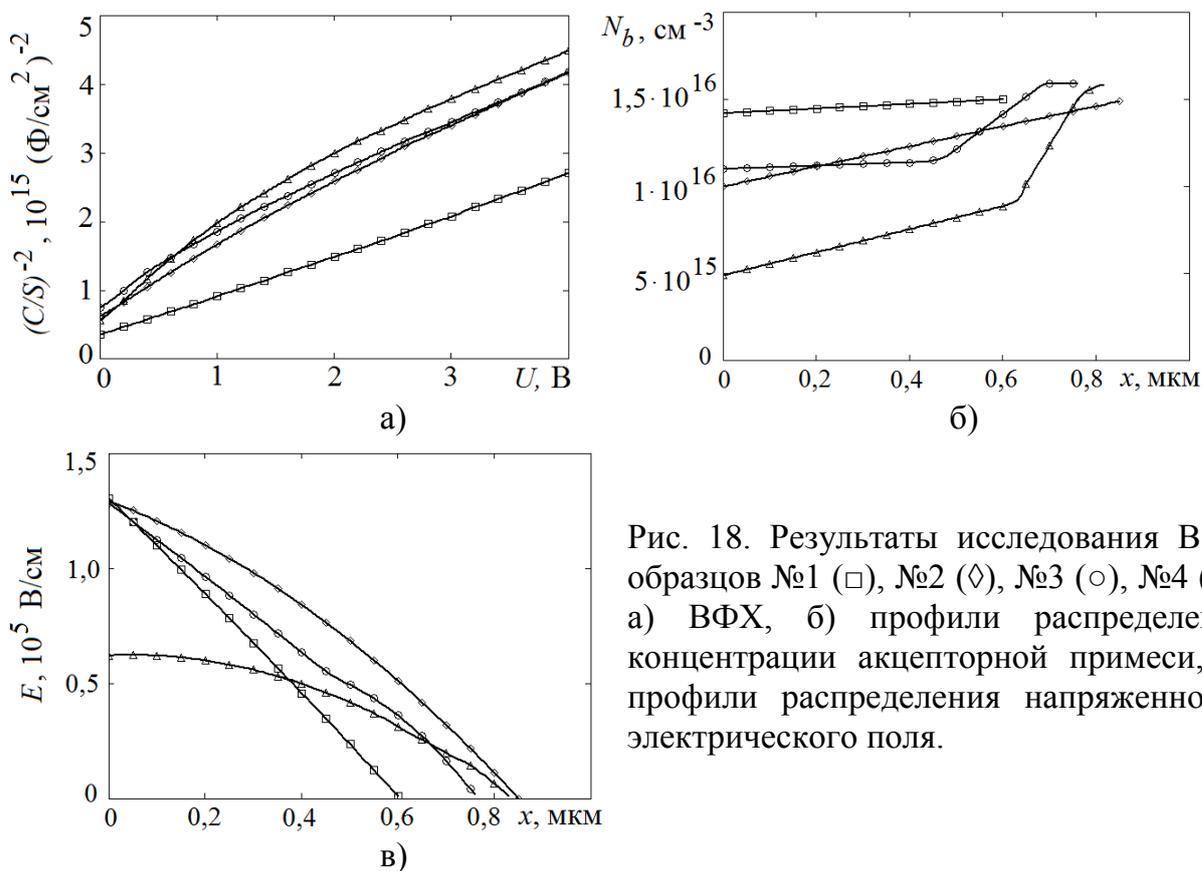


Рис. 18. Результаты исследования ВФХ образцов №1 (□), №2 (◇), №3 (○), №4 (Δ): а) ВФХ, б) профили распределения концентрации акцепторной примеси, в) профили распределения напряженности электрического поля.

Таблица 4. Технологические параметры формирования пленки  $\text{por-Si}$  и результаты исследования экспериментальных образцов.

| № обр. | $J_{et}$ , $\text{mA/cm}^2$ | $t_{et}$ , мин | $U_{OC}$ , мВ | $J_{SC}$ , $\text{mA/cm}^2$ | $\Delta\lambda_{0,5}$ , нм | $N_t$ , $\text{cm}^{-3}$ |
|--------|-----------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1      | 10                          | 12             | 365           | 12,1                        | 339,9                      | $4,2 \cdot 10^{13}$      |
| 2      | 18                          | 10             | 487           | 16,5                        | 542,6                      | $9,7 \cdot 10^{13}$      |
| 3      | 30                          | 7              | 475           | 14,2                        | 488,6                      | $2,0 \cdot 10^{14}$      |
| 4      | 45                          | 5              | 270           | 9,6                         | 334,9                      | $2,3 \cdot 10^{14}$      |

Наибольшими значениями  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  характеризуется образец №2 (табл. 4), к нему близок образец №3, для остальных образцов указанные величины заметно снижаются. Как следует из табл. 4, величина  $N_t$  не оказывает однозначного определяющего влияния на фотоэлектрические характеристики исследуемых образцов. Наиболее вероятной причиной, определяющей наблюдаемые значения величин  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  (табл. 4) исследуемых образцов может быть характер зависимости  $E(x)$  в ОПЗ гетероперехода  $\text{por-Si/Si-p}$  (рис. 18,в). Рост  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  исследуемых образцов может быть объяснен увеличением глубины проникновения электрического поля внутрь базовой области (рис. 18,в). Носители заряда, генерируемые светом, выносятся из базовой области электрическим полем до того, как успевают рекомбинировать с участием ловушек. Расширению области, в которой сосредоточено наиболее сильное электрическое поле, способствует обеднение легирующей примесью приповерхностного слоя  $\text{Si-p}$ , находящегося в непосредственной близости от гетероперехода  $\text{por-Si/Si-p}$  (рис. 18,б). В то же время, наблюдаемое для образца №4 усиление обеднения легирующей примесью базовой области, приводит к снижению максимального значения напряженности

электрического поля (рис. 18,в), в результате чего  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  уменьшаются (табл. 4).

Таким образом, наибольшая ширина области, в которой сосредоточено наиболее сильное электрическое поле (рис. 18,в), объясняет наибольшие значения величин  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  образца №2 по сравнению с остальными образцами (рис. 18,в, табл. 4). Для образца №4 дополнительной причиной уменьшения величин  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$  и  $\Delta\lambda_{0,5}$  является повышение значения  $N_t$  по сравнению с остальными образцами (табл. 4).

### **В заключении** сформулированы основные результаты работы.

В представленной диссертационной работе на основании выполненных автором исследований решена актуальная научная проблема, имеющая важное хозяйственное значение – изучено влияние особенностей формирования пленок пористого кремния на электрофизические, фотоэлектрические и морфологические характеристики полупроводниковых барьерных структур для развития представлений о физических процессах, протекающих в полупроводниковых структурах с пленками пористого кремния, а также для совершенствования технологии формирования пленок пористого кремния, применяемых при создании перспективных полупроводниковых приборов.

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. Проведен анализ современного состояния в области исследования процессов, протекающих при формировании пленок пористого кремния, электрофизических, оптических и морфологических характеристик полупроводниковых структур с пленками пористого кремния, а также изучение перспективных областей применения полупроводниковых структур с пленками  $\text{por-Si}$ .

2. Установлено, что стабилизация спектров фотолуминесценции и вольт-фарадных характеристик полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной над  $\text{n}^+$ -р-переходом (на поверхности  $\text{n}^+$ -слоя) достигается за счет применения окрашивающего химического травления с использованием травителя  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{KMnO}_4$  с соотношением компонентов 1:1:0,5, при концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  0,025 – 0,050 М и длительности травления 0,5–5,0 мин.

3. Показано, что снижение концентрации ловушек с глубокими уровнями на порядок величины (от  $2,90 \cdot 10^{15}$  до  $2,80 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) в р-области полупроводниковой структуры с  $\text{n}^+$ -р-переходом и пленкой пористого кремния, сформированной на поверхности  $\text{n}^+$ -слоя, достигается заменой анодного электрохимического травления на химическое окрашивающее травление при формировании пористой пленки.

4. Разработана эквивалентная схема замещения полупроводниковой структуры с пленкой пористого кремния, сформированной над  $\text{n}^+$ -р-переходом (на поверхности  $\text{n}^+$ -слоя) методами электрохимического или химического травления в виде последовательной электрической цепи, образованной омическим сопротивлением контактов и квазинейтральной части р-области, а также двумя элементами постоянной фазы.

5. Проведено исследование вольт-фарадных характеристик полупроводниковой структуры с  $\text{n}^+$ -р-переходом и пленкой пористого кремния, сформированной на  $\text{n}^+$ -поверхности, в диапазоне частот измерительного сигнала 1 кГц – 1 МГц. Установлено, что вид вольт-фарадной характеристики объясняется

конкуренцией емкостей  $n^+$ - $p$ -перехода и пленки пористого кремния. При обратном смещении полупроводниковой структуры, на высокой частоте измерительного сигнала (1 МГц) наибольший вклад в полную емкость вносит пленка пористого кремния. При снижении частоты измерительного сигнала возрастает вклад барьерной емкости  $n^+$ - $p$ -перехода. При прямом смещении вид вольт-фарадной характеристики в основном определяется влиянием ловушек на поверхности кремниевых кристаллитов в пленке пористого кремния.

6. Установлено, что пленка пористого кремния, содержащая примесь фосфора, формируется на поверхности кремниевой монокристаллической пластины  $p$ -типа проводимости методом анодного электрохимического травления в электролите  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_3\text{PO}_4$ .

7. Показано, что частичная перекристаллизация пленки пористого кремния с примесью фосфора происходит в результате отжига при температуре 1100 °С, в течение 10 минут, а также при лазерном облучении однократным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и плотности энергии излучения 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

8. Установлено, что  $n^+$ - $p$ -переход, сформированный отжигом пленки пористого кремния с примесью фосфора при температуре 1100 °С в течение 10 мин, находится внутри наноразмерных кремниевых кристаллитов, в которых проявляется размерный эффект, в результате чего базовая область  $p$ -типа проводимости  $n^+$ - $p$ -перехода имеет большее значение ширины запрещенной зоны (1,19 – 1,21 эВ) по сравнению с материалом монокристаллической кремниевой подложки (1,12 эВ).

9. Разработан новый способ формирования  $n^+$ - $p$ -перехода внутри пленки пористого кремния, содержащей примесь фосфора, за счет облучения пористой пленки однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и энергии импульса 0,3–0,7 Дж/см<sup>2</sup>.

10. Показано, что  $n^+$ - $p$ -переход, сформированный облучением пленки пористого кремния с примесью фосфора однократным лазерным импульсом длительностью 18 нс, на длине волны 355 нм и плотности энергии импульса 0,3–0,4 Дж/см<sup>2</sup>, находится внутри наноразмерных кремниевых кристаллитов, в которых проявляется размерный эффект, в результате чего базовая область  $p$ -типа проводимости имеет большее значение ширины запрещенной зоны (1,18 эВ) по сравнению с материалом монокристаллической кремниевой подложки (1,12 эВ). Для  $n^+$ - $p$ -перехода, сформированного при плотности энергии импульса 0,5–0,7 Дж/см<sup>2</sup>, размерный эффект в базовой области не проявляется.

11. Разработан новый способ повышения значений напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, ширины области спектральной чувствительности – фотоэлектрических характеристик гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  за счет управляемого изменения профиля распределения концентрации акцепторной примеси в базовой области гетероперехода  $\text{por-Si}/\text{p-Si}$  путем задания значений плотности тока и длительности процесса анодного электрохимического травления при формировании пленки пористого кремния.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для развития физики полупроводников, как в фундаментальной, так и в прикладной области. Результаты исследований могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся проблемами физики полупроводников, а также на промышленных предприятиях, занимающихся проблемами разработки и

производства перспективных полупроводниковых приборов с пленками пористого кремния.

### Список цитируемой литературы

1. Handbook of Porous Silicon / edited by L. Canham.– Springer International Publishing AG, part of Springer Nature.– 2018.– 1613 p.
2. Hadjersi T., Gabouze N. Photodetectors based on porous silicon produced by Ag-assisted electroless etching / T. Hadjersi, N. Gabouze // Optical Materials. – 2008. – №30. – P. 865–869.
3. Vasquez M.A., Romero-Paredes G., Pena-Sierra R. Electrical transport phenomena in nanostructured porous-silicon films / M.A. Vasquez, G. Romero-Paredes, R. Pena-Sierra // Revista Mexicana de Fisica. – 2018. – №64. – P. 559–565.
4. Aliaghayee M. A new method for improving the performance of dye sensitized solar cell using macro-porous silicon as photoanode / M. Aliaghayee, H. Ghafoori Fard, A. Zandi // J. Porous Mater. – 2015. – №. 22. – P. 1617 – 1626.
5. Porous silicon passivation for applications in sensors and photovoltaics: Optical characterization / R.P. Toledo, C.E.S. Dias, D.R. Huanca, [at all] // 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro).– Belo Horizonte.– 2016. – P. 1–4.
6. Глубокое диффузионное легирование макропористого кремния / Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, И.В. Грехов [и др.] // Письма в журнал технической физики. – 1999. – Т. 25, вып. 23. – С. 72–79.
7. Ксенофонтова О.И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине // О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль и др. / Журнал технической физики. – 2014, Т. 84, № 1. – С. 67–78.
8. Jafarov M.A. Nano-CdS/porous silicon heterojunction for solar cell / M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, S.A. Jahangirova // International Journal of Scientific and Engineering Research. – 2015. – Vol. 6, № 7. – P. 849– 853.
9. Abd A.N. Improved photoresponse of porous silicon photodetectors by embedding CdS nanoparticles / A.N. Abd // World Scientific News. – 2015. – Vol.19. – P. 32–49.
10. О.Ю. Шевченко Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом / О.Ю. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 5. – С. 669–673.
11. Оптические характеристики различных структур пористого кремния / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин [и др.] //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, вып. 2. – С.70–75.
12. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов: Пер. с англ. В 2 т. Т.1.,Т.2/ С.М. Зи. – М.:Мир, 1984. – 456 с.

### Список основных публикаций по теме диссертации

#### Публикации из перечня ВАК

1. Трегулов В.В. Исследование фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) / В.В. Трегулов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т.16, № 4. – С. 892–896.
2. Степанов В.А. Влияние поверхностных состояний на высоту потенциального барьера для электронов в гетероструктурах CdS/Si(p),

изготовленных методом гидрохимического осаждения / В.А.Степанов, В.В. Трегулов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 2. – С. 22–25.

3. Трегулов В.В. Метод токовой РСГУ для исследования поверхностных состояний в гетероструктурах фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии / В.В. Трегулов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2011. – Т.17, № 3. – С.752–756.

4. Трегулов В.В. Исследование поверхностных состояний в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии на основе гетероструктуры CdS/Si(p) / В.В. Трегулов, В.А. Степанов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико- математические науки. – 2011. – Т.19, №3. – С. 140– 150.

5. Трегулов В.В. Оптимизация технологии изготовления гетероструктур CdS/Si(p) / В.В. Трегулов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 2. – С. 31–34.

6. Трегулов В.В. Методика исследования поверхностных состояний в резких несимметричных гетероструктурах CdS/ p-Si / В.В. Трегулов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико- математические науки. – 2012. – Т.146, №2 . – С. 27–32.

7. Трегулов В.В. Способ определения плотности поверхностных состояний в гетероструктурах CdS/Si(p) на основе анализа вольт-фарадных характеристик / В.В. Трегулов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – Т.23, №3. – С. 124– 132.

8. Трегулов В.В. Рассеяние света в антиотражающем покрытии фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе кремния / В.В. Трегулов, В.А. Степанов, Г.Н. Скопцова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 1. – С. 46-49.

9. Трегулов В.В. Улучшение и стабилизация оптических характеристик пористого кремния / В.В. Трегулов // Научно- технические ведомости СПбГПУ. Физико- математические науки. – 2013. – Т.170, №2. – С.130–136.

10. Трегулов В.В. Влияние антиотражающего покрытия на электрофизические характеристики кремниевого фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 2. – С. 44–47.

11. Трегулов В.В. Особенности свойств пленок пористого кремния, сформированных на текстурированной подложке / В.В. Трегулов, М.В. Афонин, Ю.В. Воробьев, Н.М. Толкач // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2013. – вып. 46, №4, часть 1. – С. 103–107.

12. Трегулов В.В. Исследование поверхности антиотражающего покрытия кремниевого фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе тонкой пленки пористого кремния / В.В. Трегулов, Н.В. Вишняков, Ю.В. Воробьев, Д.В. Алмазов // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2014. – вып. 47, №1. – С. 113–116.

13. Трегулов В.В. Особенности высокочастотной вольт-фарадной характеристики фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе кремниевого p-n-перехода с антиотражающим слоем пористого кремния / В.В. Трегулов // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, №9. – С.153–154.

14. Трегулов В.В. Измерение разрывов зон в энергетической диаграмме гетероструктуры CdS/Si(p), изготовленной методом гидрохимического осаждения пленки CdS / В.В. Трегулов // Вестник СГТУ. – 2014. – Т. 75, №2. – С. 64–68.
15. Трегулов В.В. Структура поверхности пленок пористого кремния, сформированных в электролите на основе HF с добавкой KMnO<sub>4</sub> / В.В. Трегулов, Н.В. Вишняков, Ю.В. Воробьев, В.В. Гудзев, Н.М. Толкач // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 11. – С. 16–19.
16. Трегулов В.В. Исследование особенностей поверхности пленки CdS, изготовленной гидрохимическим осаждением на текстурированной кремниевой подложке / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова, С.С. Балаганский, Н.М. Толкач // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Физико-математические науки. – 2014. – № 10. – С. 91–96.
17. Мельник Н.Н. Исследование структуры толстой пленки пористого кремния методами фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света / Н.Н. Мельник, В.В. Трегулов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2015. – №3. – С. 19–24.
18. Трегулов В.В. Особенности структуры пленок пористого кремния с развитой поверхностью / В.В. Трегулов // Вестник МГОУ. Серия: Физика-математика. – 2015. – №1. – С. 64–69.
19. Трегулов В.В. Особенности механизмов токопрохождения в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя с p<sup>+</sup>-переходом и антиотражающей пленкой пористого кремния / В.В. Трегулов, В.А. Степанов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Журнал технической физики. – 2016. – Т.86, №11. – С. 91–94.
20. Таларико О.С. Исследование механизмов токопрохождения в тонких пластинах рубрена, изготовленных газотранспортным методом / О.С. Таларико, В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т.42, №22. – С. 16–22.
21. Трегулов В.В. Механизмы токопрохождения в диодной структуре с p<sup>+</sup>-переходом, сформированном термической диффузией фосфора из пленки пористого кремния / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т.60, №9. – С. 94–99.
22. Трегулов В.В. Дефекты с глубокими уровнями в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии с антиотражающей пленкой пористого кремния / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т.43, №21. – С. 3–9.
23. Трегулов В.В. Особенности электрофизических процессов в фотоэлектрическом преобразователе солнечной энергии с пленкой пористого кремния / В.В. Трегулов // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Серия: Физико-математические и технические науки. – 2017. – №3. – С.64–73.
24. Tregulov V.V. Properties of the semiconductor structure with a p–n-junction created in a porous silicon film under laser radiation / V.V. Tregulov, V.A. Stepanov, N.N. Melnik // St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. – 2018. – Vol. 11, №.1. – P.18–25.
25. Трегулов В.В. Исследование механизмов токопрохождения в гетероструктуре CdS/por-Si/p-Si / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52, №. 7. – С. 751–756.

26. Трегулов В.В. Особенности частотной зависимости вольт-фарадных характеристик полупроводниковой структуры фотоэлектрического преобразователя на основе р-п-перехода с антиотражающей пленкой пористого кремния / В.В. Трегулов // Журнал технической физики. – 2018. – Т.88, №12. – С. 1863–1867.

27. Мельник Н.Н. Исследование особенностей микроструктуры приповерхностной области фотоэлектрического преобразователя с антиотражающей пленкой пористого кремния и  $n^+$ -р-переходом / Н.Н. Мельник, В.Л. Федоров, В.В. Трегулов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2019. – №1. – С. 23-29.

28. Трегулов В.В. Механизмы токопрохождения в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя с  $n^+$ -р-переходом и антиотражающей пленкой пористого кремния, сформированной методом окрашивающего травления / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89, №5. – С. 737–743.

29. Трегулов В.В. Дефекты с глубокими уровнями в фотоэлектрическом преобразователе с антиотражающей пленкой пористого кремния, сформированной окрашивающим химическим травлением / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Письма в журнал технической физики. – 2019. – Т.45, №4. – С. 24–27.

30. Мельник Н.Н. Особенности микроструктуры приповерхностной области фотоэлектрического преобразователя с антиотражающей пленкой пористого кремния и  $n^+$ -р-переходом, сформированным с помощью лазерного излучения / Н.Н. Мельник, В.В. Трегулов, Н.Б. Рыбин, В.А. Степанов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2019. – №6. – С. 17–23.

31. Мельник Н.Н. Особенности строения приповерхностной области полупроводниковой структуры, сформированной металл – стимулированным травлением монокристаллического кремния / Н.Н. Мельник, В.В. Трегулов, Н.Б. Рыбин, А.И. Иванов // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2019. – №10. – С. 39–45.

32. Tregulov V.V. The efficiency of solar energy conversion by the CdS/por-Si/p-Si heterostructure: the dopant effect / V.V. Tregulov // St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics.– 2020.– Vol. 13, №2.– P.17–26.

33. Мельник Н.Н. Особенности строения приповерхностной области гетероструктуры CdS/por-Si/p-Si с пленкой пористого кремния, сформированной металл-стимулированным травлением / Н.Н. Мельник, В.В. Трегулов, Н.Б. Рыбин, Н.В. Рыбина // Краткие сообщения по физике ФИАН.– 2020.– №7.– С. 24–31.

### Охранные документы

1. Патент № 2568954 Российская Федерация, МПК H01L 32/02 (2010.01), B82B 3/00 (2006.01). Способ получения пористого кремния со стабильной фотолюминесценцией: № 2014122726/28: заявлено 03.06.2014: опубликовано 20.11.2015 / Мельник Н.Н., Трегулов В.В. – 5 с.: ил. – Текст: непосредственный.

2. Патент № 2662254 Российская Федерация, МПК H01L 31/18 (2006.01). Способ изготовления полупроводниковой структуры, содержащей р-п-переход под пленкой пористого кремния для реализации фотоэлектрического преобразователя: № 2017120708: заявлено 13.06.2017: опубликовано 25.07.2018 / Трегулов В.В., Мельник Н.Н. – 10 с.: ил. – Текст: непосредственный.

### **Прочие публикации (статьи, монография, материалы конференций)**

1. Трегулов В.В. Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии поверхности тонких пленок CdS, изготовленных методом гидрохимического осаждения / В.В. Трегулов, В.А. Степанов, Г.Н. Скопцова // Вестник Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина.– 2010.– Т. 28, № 3.– С. 130–137.
2. Трегулов В.В. Исследование гетероструктур CdS/Si(p), изготовленных методом гидрохимического осаждения CdS / В.В. Трегулов // Вестник Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина.– 2011. – Т. 32, № 3. – С. 169–179.
3. Трегулов В.В. Исследование механизмов проводимости гетероструктур CdS/Si(p), изготовленных методом гидрохимического осаждения сульфида кадмия / В.В. Трегулов, В.А. Степанов // Вестник Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина. – 2012. – Т. 36, № 3. – С. 144–149.
4. Tregulov V.V. Investigation of the frequency dependence of the capacitance-voltage characteristics of a solar cell with an antireflective film of porous silicon / V.V. Tregulov, A.A. Krivushin // Slovak International Scientific Journal. – 2017. – №.6. – P.113 – 116.
5. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение / В.В. Трегулов. – Рязань.: Изд. РГУ имени С.А. Есенина, 2011.– 124 с.
6. Трегулов В.В. Влияние химической обработки поверхности пористого кремния на стабильность электрофизических характеристик гетероструктур / В.В. Трегулов // Труды 52-й Научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» – Москва. – 2009. – Т.1, Часть 5. – С.190.
7. Трегулов В.В. Стабилизация электрофизических характеристик фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе пористого кремния / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова // Материалы I Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития современной науки, техники и технологий» – Москва.– 2009.– С. 111–112.
8. Трегулов В.В. Оптимизация технологии гидрохимического осаждения CdS при изготовлении фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии / В.В. Трегулов // Сборник трудов I Всероссийской научно-практической конференции «Научно-практические аспекты развития современной техники и технологий в условиях курса на инновации» 15–17 ноября 2010 г. – Санкт-Петербург. – 2010. – С. 109–111.
9. Трегулов В.В. Особенности вольт-фарадных характеристик гетероструктур CdS/Si(p) изготовленных методом гидрохимического осаждения / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова // Сборник трудов X Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» 9–11 декабря 2010 г.– Санкт-Петербург.– 2010.– С. 337–338.
10. Трегулов В.В. Исследование характеристик гетероструктур CdS/Si(p) изготовленных методом гидрохимического осаждения / В.В. Трегулов // Материалы III Межвузовской научно-практической конференции «Новые технологии и инновационные разработки» 13 декабря 2010 г.– Тамбов. – 2010. – С. 109–110.
11. Трегулов В.В. Исследование химического состава пленок сульфида кадмия, изготовленных методом гидрохимического осаждения / В.В. Трегулов //

Сборник трудов III Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития современной науки, техники и технологий» 9–11 февраля 2011 г. – Москва. – 2011. – С. 86–89.

12. Трегулов В.В. Исследование механизма формирования тонких пленок CdS при гидрохимическом осаждении / В.В. Трегулов, В.А. Степанов, Г.Н. Скопцова // Сборник трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» 24–26 октября 2011 г. – Рязань, РГУ имени С.А. Есенина.– 2011. – С. 21–24.

13. Трегулов В.В. Применение метода РСГУ для исследования поверхностных состояний в гетероструктурах фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии / В.В. Трегулов // Сборник трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» 24–26 октября 2011 г.– Рязань, РГУ имени С.А. Есенина.– 2011.– С. 25–28.

14. Трунин Е.Б. Дешевый кремний для солнечной энергетики / Е.Б. Трунин, О.Е. Трунина, В.В. Трегулов // Сборник трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» 24–26 октября 2011 г.– Рязань, РГУ имени С.А. Есенина.– 2011.– С. 64–67.

15. Трегулов В.В. Стабилизация электрофизических характеристик полупроводниковых структур на основе пористого кремния / В.В. Трегулов // Сборник статей Тринадцатой международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» 24–26 мая 2012 г. – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 201– 203.

16. Tregulov V.V. Investigation the Influence of Inclusion  $KMnO_4$  in the Electrolyte of the Electro Physical Characteristics of Semiconductor Structures based on Porous Silicon / V.V. Tregulov // II International Research and Practice Conference «European Science and Technology» 9–10 may 2012.– Wiesbaden, Germany.– 2012. – Vol. 2.– P. 69– 72.

17. Трегулов В.В. Исследование стабилизации характеристик пористого кремния за счет добавок окислителя в электролит / В.В. Трегулов// IX Международная конференция «Кремний-2012» 9–13 июля 2012 г. – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 316– 318.

18. Трегулов В.В. Стабилизация фотолюминесценции пленок пористого кремния / В.В. Трегулов // Сборник научных трудов международного научного семинара (Россия- КНР) «Физика лазерных процессов и применение» 15–17 октября 2012 г.– Рязань.– 2012.– С. 193–196.

19. Tregulov V.V. Effect of Electrolyte Composition on the Photoluminescence of Porous Silicon / V.V. Tregulov // III International Research and Practice Conference «European Science and Technology» 30-31 october 2012.– Munich, Germany. – 2012. – Vol. 1. – P. 41– 44.

20. Трегулов В.В. Особенности комбинационного рассеяния света в тонких пленках пористого кремния, сформированных на текстурированных подложках / В.В. Трегулов, М.В. Афонин // Сборник трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» – Рязань, РГУ имени С.А. Есенина.– 2013. – С. 44–47.

21. Трегулов В.В. Исследование гетероструктур CdS/Si методом электронной Оже- спектроскопии / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова, Д.В. Обьедков // Сборник

трудов научно-практической конференции «Инновации в науке, производстве и образовании» – Рязань, РГУ имени С.А. Есенина.– 2013.– С. 51–54.

22. Трегулов В.В. Исследование фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии с антиотражающим покрытием на основе пористого кремния / В.В. Трегулов, Г.Н. Скопцова // VIII Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы физики» 21–23 октября 2013 г.– Саранск.– 2013.– С. 127–130.

23. Tregulov V.V. Porous silicon thin films for antireflection coating silicon photovoltaic solar energy converters / V.V. Tregulov, V.A. Stepanov, G.N. Scoptsova // V International Research and Practice Conference «Science and Education» 27–28 February 2014. – Munich, Germany.– 2014. – Vol. 2. – P. 190– 192.

24. Вихров С.П. Исследование поверхности пленок пористого кремния методом флуктуационного анализа / С.П. Вихров, Ю.В. Воробьев, В.В. Гудзев, Н.В. Рыбина, В.В. Трегулов // Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 7–10 июля 2014 г. – Санкт-Петербург. – 2014. – С. 132 – 133.

25. Трегулов В.В. Исследование морфологии поверхности пленок пористого кремния, сформированных в электролитах различного состава / В.В. Трегулов, Н.В. Вишняков, В.В. Гудзев, Ю.В. Воробьев // Сборник трудов IX Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 7–10 июля 2014 г. – Санкт-Петербург. – 2014. – С. 138–139.

26. Гудзев В.В. Исследование свойств пористого кремния / В.В. Гудзев, С.Г. Тюнин, А.Д. Маслов, В.В. Трегулов // Труды VIII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» – Рязань, РГРТУ.– 2015.– Т.3. – С. 189–194.

27. Трегулов В.В. Исследование механизмов транспорта носителей заряда в полупроводниковой структуре, содержащей  $n^+$ - $p$ - переход с пленкой пористого кремния на поверхности  $n^+$ - области / В.В. Трегулов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин // Труды VIII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» – Рязань, РГРТУ.– 2015.– Т.3.– С. 176–179.

28. Мельник Н.Н. Свойства  $n^+$ - $p$ -перехода, сформированного термической диффузией в пленке пористого кремния / Н.Н. Мельник, В.В. Трегулов, А.А. Кривушин // Сборник трудов VI Всероссийской молодежной конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики 15–20 ноября 2015 г.– Москва, ФИАН. – 2015. – С. 155.

29. Трегулов В.В. Исследование полупроводниковой структуры с  $p$ - $n$ -переходом, сформированным в пленке пористого кремния с помощью лазерного излучения / В.В. Трегулов, В.А. Степанов, Н.Н. Мельник // Труды XXV международной конференции «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте» 4–9 сентября 2017 г.– Новороссийск. – 2017. – С.72–73.

30. Tregulov V.V. Properties of Raman scattering in the CdS films, formed on the monocrystalline surface and porous silicon by the chemical bath deposition method / V.V. Tregulov // Materials of the III International scientific-practical conference «General question of world science» 30 November 2017. – Luxembourg. – 2017. – P. 20 – 22.

31. Трегулов В.В. Исследование спектра отражения тонких пленок пористого кремния, сформированных методом химического окрашивающего травления на фронтальной поверхности фотоэлектрического преобразователя с  $n^+$ - $p$ -переходом / В.В. Трегулов, А.А. Кривушин, А.И. Иванов // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Стратегии исследования в естественных и технических науках» 28 июня 2018 г.– Белгород. – 2018. – С. 14 – 17.

32. Трегулов В.В. Особенности фотоэлектрических процессов в полупроводниковой структуре с антиотражающей пленкой пористого кремния и  $p$ - $n$ -переходом / В.В. Трегулов, А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов // Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» 19–21 ноября 2018 г. – Санкт-Петербург.– 2018. – С. 229–230.

Трегулов Вадим Викторович

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК  
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Специальность 1.3.11. «Физика полупроводников»