

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© Єрохов В.Ю., 2006

Показана перспективність хімічних технологій отримання пористого кремнію (por-Si) для створення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Використання текстури як ефективного та рентабельного покриття на основі макропористого кремнію, із застосуванням використання хімічної технології, повинно бути максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів (СЕ). Хімічне (фарбувальне) травлення є потенційно перспективним технологічним напрямом створення пористих структур і може замінити електрохімічне травлення на певних етапах технології виготовлення електронних пристроїв та приладів для оптоелектронного використання з por-Si. Показані принципи створення базових розчинів, особливості ініціалізації процесу травлення кремнієвих підкладок різної провідності для СЕ.

The perspectivity of silicon as material for the solar energy convertors (SEC) was shown. Textures utilization as effective and profitable macro porous silicon (MPS) -based coatings with using of acid technology's must to be maximal adapted to process of decision of silicon based solar elements. Acid etching is potentially perspective technological route for design of porous structure. It may be replace by electrochemical etching at the some stage of production technology of electron devices for photovoltaic and optical electron application with por-Si. The principles of design of base solutions and features of initialization of etching process of silicon substrates of different conductivity for CE are shown.

Вступ

Спостереження високоефективної оптичної фотолюмінесценції шарів пористого кремнію за умов кімнатної температури привернуло увагу багатьох дослідників оптичних властивостей цього матеріалу. Такий інтерес з боку науковців зумовлений перспективою створення монолітних Si інтегрально-оптичних схем, що працюють в оптичній та близькій інфрачервоній частині спектрального діапазону. Згодом використання пористого кремнію зацікавило також і дослідників у галузі розробок високоефективних сонячних перетворювачів енергії та сенсорних пристроїв.

Пористий кремній виявлено більше ніж 40 років тому під час дослідження хімічних методів полірування поверхні Si [1]. Пористим кремнієм була плівка, що утворювалась на поверхні Si після проведення процесу анодування чи хімічного травлення в електролітах на основі HF. Типово такі плівки є завтовшки від 0,1 до 100 мкм і складаються з кремнієвих кристалітів нанометричного розміру оточених порожнечою, з ступенем пористості до 90%. Подальше вивчення властивостей цього матеріалу проводили екстенсивно [2, 3, 4]. За ці роки досліджено такі важливі характеристики por-Si, як пористість, морфологія структури, провідність, а також показники поглинання та заломлення світла залежно від технологічних параметрів росту плівок.

У 1984 р. вперше повідомлено про спостереження оптичної фотолюмінесценції шарів por-Si при низьких температурах (4,2 К) [5]. Але особливого резонансу серед науковців це повідомлення не викликало, внаслідок малої придатності вищезгаданого ефекту щодо його практичного застосування в оптоелектронних пристроях та приладах. У той самий час результати досліджень Кенхема (Canham L.T.) [6], що були опубліковані в 1990 р., під час яких отримано фотолюмінесценцію шарів пористого кремнію за умов кімнатної температури, ілюстрували унікальні оптичні властивості por-Si, а саме (і) величина енергії емісії цього матеріалу є значно більшою за ширину

забороненої зони об'ємного монокремнію; (ii) існує можливість плавного зміщення максимуму спектра електро- та фотолюмінесценції пористого кремнію в усьому оптичному діапазоні довжин хвиль, у разі зміни умов виготовлення цього матеріалу; (iii) зовнішня квантова ефективність пористого кремнію за умов кімнатної температури є співмірною з квантовою ефективністю матеріалів групи $A^{III}B^V$.

Для пояснення оптичних властивостей пористого кремнію дослідники запропонували низку моделей, що пояснюють можливі механізми виникнення оптичної фотолюмінесценції в шарах пористого кремнію. Ці моделі можна розподілити на декілька груп: а) моделі, що описують квантове обмеження носіїв заряду в Si кристалах нанометричного розміру [7]; б) моделі, що описують локалізовану емісію, що викликана Si полісіланами або гідридами, які утворюються на поверхні пор-Si під час його росту, внаслідок пасивації обірваних зв'язків по поверхні [8]; в) моделі, що описують утворення специфічного класу **Si-O-H** з'єднань (силоксени) [9]; г) моделі, в яких поєднано теорії квантового обмеження носіїв та існування ділянок з локальними дефектами по поверхні [10] так звані гібридні моделі, які досконаліше описують оптичні властивості пористої плівки.

1. Хімічні технології виготовлення пористого кремнію

Дотепер вже відомо низку досконаліших методів одержання шарів пористого кремнію [16], хоча поширено використовують лише електрохімічний метод або анодування на постійному струмі в електролітах на основі **HF**, та хімічний метод або фарбуюче травлення в **HF-HNO₃**-електролітах [15].

Серед багатьох переваг електрохімічний метод має кілька істотних недоліків. Серед них є необхідність створення якісного провідного контакту на тильній стороні кожного із зразків та відповідного устаткування для створення завершеної електродної системи, в якій завжди, як компонент, присутнє джерело постійного струму. Надалі цей контакт на зворотній стороні кремнієвої пластини не вписується в технологічний процес створення кремнієвих сонячних елементів, тобто потребує додаткових операцій для підготовки задньої поверхні (тильного контакту) пластини під кінцевий продукт. А у зв'язку з тим, що для великих площ поверхонь можна використовувати струми до сотні ампер, забезпечення яких є досить складним технологічним завданням, то існують певні обмеження щодо індустріального використання електрохімічного методу для проведення повного технологічного циклу з виготовлення електронних приладів з пористим кремнієм.

Своєю чергою хімічне травлення не потребує джерела постійного струму і відповідно створення будь-якого тильного контакту. Далі буде показано, що в основі процесу хімічного (фарбувального) травлення є електрохімічні реакції, які відбуваються на поверхні Si підкладки та в приповерхневому шарі електроліту. Технологічний процес виготовлення пор-Si цим методом є максимально простим і в основі передбачає лише занурення зразків в електроліт, з метою проведення травлення з подальшим зняттям залишків кислот, промивання та просушування. Враховуючи ці міркування хімічне (фарбуюче) травлення є потенційно досить перспективним технологічним напрямком по створення пористих структур і власне може замінити електрохімічне травлення на певних етапах технології виготовлення електронних пристроїв та приладів для фотовольтаїчного та оптоелектронного використання з пор-Si.

1.1. Особливості росту пористого кремнію хімічним методом

Електроліти, що використовуються для хімічного травлення, переважно виготовляють на основі суміші кислот **HF-HNO₃** в типових співвідношеннях, які наведені в таблиці. Для базового травника використовують типові хімічні реактиви (49% **HF** та 70-71% **HNO₃**), а також деіонізовану воду – як розчинник. Оцтову кислоту в електролітах також можна застосовувати як розчинник, причому може бути як допоміжним, тобто з водою, так і основним розчинником – без води. Функція оцтової кислоти (**CH₃COOH**) полягає в зменшенні концентрації реагентів в електроліті і не бере жодної участі в хімічній реакції з поверхнею кремнієвої підкладки. Але вона забезпечує рівномірніший ріст пористого кремнію по поверхні завдяки зменшенню поверхневого натягу розчину, що, своєю чергою, покращує змочуваність поверхні. До того ж оцтова кислота може відігравати роль буферного реагента і володіє меншою діелектричною проникливістю, ніж вода.

Подібними характеристиками володіє і етанол, який як і оцтову кислоту іноді використовують в електролітах з вмістом ~3%.

Переважає ріст пористого кремнію хімічним методом відбувається в спеціалізованих тефлонових реакторах, з- або без- перемішування, при різних видах і потужностях освітлень. Ріст відбувається з двох сторін одночасно. Плівки, що виготовляються в електролітах на основі **HF-HNO₃** зовні подібні на вигляд на плівки, які виготовляють традиційним анодуванням [12]. Як зазначено вище, пористі плівки можна отримувати, використовуючи інші електроліти, а саме: розчини **NaNO₂-HF** та **CrO₃-HF**. Також як і в попередньому випадку шари пористого кремнію є зовнішньо подібними з плівками, що виготовлені в електролітах на основі **HF-HNO₃** [11], та електрохімічним анодуванням, що своєю чергою вказує на спорідненість механізмів утворення пористого кремнію. Пористий кремній одержують на підкладках з довільним типом провідності, ступенем легування та площ поверхонь.

Таблиця типових електролітів, які використовують для росту пористого кремнію

Склад електроліту	Співвідношення складових за об'ємом
HF:HNO ₃ :H ₂ O	(4:1:5)
HF:HNO ₃ :H ₂ O	(1:5:10)
HF:HNO ₃ :H ₂ O	(1:3:5)
HF:HNO ₃ :CH ₃ COOH:H ₂ O	(1:2:1:4)
HF:HNO ₃	(1:100)
HF:HNO ₃	(1:500)
NaNO ₂ :HF	(2 г на 100 мл)
CrO ₃ :HF	(0,2 г на 100 мл)

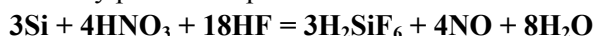
У загальному травлення поверхні Si є двостадійним. На першому етапі відбувається окислення поверхні **Si /HNO₃** – окислюючим реагентом. Наступним кроком відбувається стравлювання окислу **HF** – комплексоутворювачем, з подальшим утворенням водорозчинної форми комплексу **H₂SiF₆** та води.

Механізми, що описують утворення шарів пористого кремнію, ґрунтуються на принципах хімічного травлення Si поверхні. Хімічне травлення треба розглядати як локалізований електрохімічний процес. Тобто на енергетично вигідних ділянках поверхні (місця фізичних та хімічних неоднорідностей) створюються мікроскопічні локалізовані аноди та катоди, між якими протікає струм, провідним середовищем виступає електроліт. На аноді відбуваються два процеси: це окислення Si та його подальше стравлювання, а на катоді проходить відновлення окислювача, внаслідок чого утворюється азотиста кислота (**HNO₂**) [13, 14], яка є сильнішим окислювачем за **HNO₃**.

Зв'язані процеси, що відбуваються на мікроанодних та мікрокатодних ділянках поверхні під час травлення кремнієвої поверхні в суміші кислот **HF-HNO₃**, можна описати загальним рівнянням



Передбачається, що **HNO₃** відновлюється до моноокису азоту **NO** і згідно з дослідженням мольного співвідношення кислот у розчині отримаємо



Місцезнаходження мікроанодних та мікрокатодних ділянок, якими переважно є дислокаційні утворення та кордони між зернами, під час травлення Si не є сталими або фіксованими на поверхні. Відбувається лише певне чергування анодних та катодних станів на локальній ділянці. Спочатку відбувається реакція розкислення **HNO₃** з енергетично вигідною ділянкою поверхні, що спричиняє інжекцію дірок в **Si** – ця ділянка стає локальним катодом. Наступним кроком є відновлення атома **Si** інжекттованими дірками та утворення окислу **SiO₂**, – ділянка переходить в анодний стан. Надалі відбувається реакція між **SiO₂** та **HF**, що призводить до утворення водорозчинного комплексу **H₂SiF₆** та води, тобто травлення **Si** відбувається на локальному аноді. Продуктом анодної реакції є атомарний водень, що виділяється в великій кількості. Він, реагуючи з **HNO₃**, спричиняє її розкис-

лення та переключення ділянки поверхні **Si** в катодний стан. Внаслідок цього отримуємо повторювальний цикл анодно-катодних реакцій. Постійне переключення між анодними та катодними реакціями на будь-якій локальній ділянці поверхні призводить до невибіркового (або неселективного) травлення **Si** поверхні, тобто полірування.

Завжди існує ймовірність того, що дірки, які емітовані катодною реакцією, можуть перейти до іншого катодного стану на поверхні або прорекомбінувати з вільними електронами, що містяться в електроліті, ще до того як відбудеться реакція з атомом **Si** на первинному мікрокатоді. У цьому разі катодно заряджена ділянка зберігає свій зарядовий стан довший час, також як і відповідна анодно заряджена ділянка в будь-якому іншому місці на поверхні так само залишається мікроанодом, згідно з збереженням нейтральності повної реакції. Як наслідок отримуємо селективне травлення на локальних анодних ділянках, яке утворює шорстку **Si** поверхню, що своєю чергою призводить до утворення шарів пористого кремнію. Поява будь-якого окислу **Si** поверхні на ділянці мікрокатода призведе травлення ще до більшої селективності, внаслідок появи бар'єру між дірками та поверхнею **Si**, що зменшує реакцію на локальному мікрокатоді.

Окислювальна здатність **HNO₃** є пропорційною концентрації недисоційованої **HNO₃** в розчині. Катодна реакція за своєю природою є автокаталітичною і час очікування (час ініціалізації) початку реакції власне зумовлює самокаталітичне нарощування необхідної концентрації окислювального реагента **HNO₂**. Час ініціалізації t_L має дві стадії: (i) початок процесу травлення адсорбуванням достатньої концентрації **HNO₂**; (ii) ініціалізація процесу вибіркового (селективного) травлення зменшенням швидкості електродного перемикавання. Порівнюючи часи ініціалізації для кремнію, легованого фосфором та бором, виявлено, що час інкубації для останнього є істотно меншим. Для **p-Si** спостерігається зростання часу інкубації відповідно із зменшенням рівня легування від $t_L \sim 0,5$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 0,001$ Ом-см до $t_L \sim 9$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 40$ Ом-см. А для **n-Si** спостерігається пряма залежність, тобто з підвищенням рівня легування відбувається зростання часу інкубації від $t_L \sim 8$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 10$ Ом-см до $t_L \sim 10$ хв для пластин з провідністю $\rho \sim 0,1$ Ом-см. Ці результати добре узгоджуються з базовими принципами травлення **Si** поверхні. Треба відмітити, що на зразки **p-Si** освітлення майже не впливає, а на зразках **n-Si** спостерігається зростання часу інкубації при УФ освітленні.

Висновки

Реакція розпочинається майже миттєво в концентраціях азотної кислоти, більших за 40%, і взагалі коротший інкубаційний час притаманний для розчинів з великим вмістом **HNO₃**. А вплив плавикової кислоти є мізерним, окрім екстремального значення її вмісту в розчині **HF < 5%**. Досить інтенсивне перемішування сприяє скороченню інкубаційного часу зменшенням поглинаючої здатності лімітуючих швидкостей з'єднань **HNO₂**. Але з іншого боку умови перемішування досить істотно впливають на кінцеву товщину одержуваних плівок. Після початку реакції пориста плівка росте досить швидко, але за декілька хвилин ріст в глибину припиняється. Кінцева товщина плівки, яка росте, визначається балансуванням швидкостей травлення кремнію в верхній та нижній поверхні пористого шару. За умов інтенсивнішого перемішування виростає грубша плівка, але величина бездіяльного шару кремнієвої поверхні зменшується, що своєю чергою збільшує дифузійно реагентів та продуктів реакції між об'ємом розчину та поверхнею підкладки **Si**. Необхідно також зазначити, що для різних питомих опорів підкладок характерна своя кінцева товщина пористої плівки. З підвищенням рівня легування збільшується товщина плівки, для пластин з провідністю до $\rho \sim 0,01$ ом-см, товщина хімічно вирощеної плівки може досягати величини в 1мкм.

1. Uhler A. *Bell System Tech. J.* **35** (1956) 333
2. Archer R. J. *J. Phys. Chem. Solids* **14** (1960) 104
3. Turner D. R. *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960) 810
4. Schwartz B. and Robbins H. J. *Electrochem. Soc. Dec.* 1976, pp. 1903-1909
5. Pickering C., Beale M.I.J., Robbins D.J., Pearson P.J. and Greef R. // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 6535 (1984)

6. Canham L. T., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046
7. Yerokhov V.Yu., Melnyk I.I. "Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use" // *Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 1999. – v.3. – N.4. – P. 291–322.
8. Prokes S.M., Glembocki O.J., Bermudez V.M. and Kaplan R. // *Phys. Rev. B*, **45**, 13788 (1992)
9. Brandt M.S., Fuchs H.D., Stutzmann M., Weber J. and Cardona M. *Solid State Commun.* **81**, 307 (1992).
10. Koch F. *MRS Symp. Proc.*, **298**, 319 (1993)
11. Fathauer R. W., George T., Ksendzov A. and Vasquez R.P. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 995
12. Kidder J.N., Jr. Williams P.S., Pearsall T.P., Schwartz D.T. and Noshko B.Z. *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2896
13. Sorab K. Ghandi, *VLSI Fabrication Principles* (Wiley, New York, 1983) pp.478–483
14. Cretella M. and Gatos H. J. *Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 487
15. Godlewski M.P., Baraona C.R., Brandhorst H.W. *Low-high junction theory applied to solar cells* // *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* – Palo Alto (USA). – 1973. – P. 40–49.
16. Green M.A. *Silicon solar cells. Advanced Principles & Practice.* – Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems University of NSW, 1995. – 363 p.

УДК 621.315.592

Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.П. Островський, Ю.Р. Когут

Національний університет "Львівська політехніка",
Лабораторія сенсорної електроніки та лазерної технології НДЦ "Кристал"

ПРОВІДНІСТЬ ЛЕГОВАНИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ Si-Ge

© Буджак Я.С., Дружинін А.О., Островський І.П., Когут Ю.Р., 2006

Досліджено залежності провідності ниткоподібних кристалів твердого розчину SiGe <B, Pt> від температури (4,2-250К). На основі врахування механізмів розсіювання носіїв заряду у кристалах визначена енергія активації та концентрації легуючих домішок.

The conductance dependencies for Si-Ge<B, Pt> solid solution whiskers on temperature (4,2-250K) were studied. Accounting mechanisms of charge carrier scattering in the crystals the impurity activation energy and doping concentrations were evaluated.

1. Вступ

Загальновідомий метод визначення параметрів напівпровідникових кристалів (концентрації, енергії активації домішок) ґрунтується на вимірюванні їх електропровідності та рухливості [1]. Однак у деяких випадках, зокрема під час дослідження ниткоподібних кристалів (НК), провести вимірювання рухливості практично неможливо у зв'язку із складністю виготовлення холлівських контактів до тонких кристалів. Визначення концентрації домішок прямими методами (мікрозондовий аналіз, спектральний аналіз, Оже-спектроскопія) у таких кристалах також обмежена завдяки низькій точності цих методів. Наприклад, точність визначення концентрації методом мікрозондового аналізу залежить від типу домішок і змінюється в межах 10^{18} - 10^{19} см⁻³.

Метою роботи є наближене оцінювання концентрації легуючих домішок в ниткоподібних кристалах Si_{1-x}Ge_x<B,Pt> (x=0,01-0,05) на основі аналізу температурних залежностей провідності.

2. Експериментальні результати

Ниткоподібні кристали Si_{1-x}Ge_x<B,Pt> одержували методом хімічних транспортних реакцій з використанням бромю як транспортуючого агента [2]. Домішка Pt використовувалася як ініціатор росту, домішка B – для легування кристалів. НК вирощували при температурі кристалізації