

Влияние режимов облучения наносекундным иттербиевым лазером на морфологию пленок пористого кремния

© Н.В. Рыбина,¹ Н.Б. Рыбин,¹ В.С. Хилов,² В.В. Трегулов,² Ю.Н. Горбунова²

¹ Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, 390005 Рязань, Россия

² Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, 390000 Рязань, Россия
e-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 января 2024 г.

В окончательной редакции 12 марта 2024 г.

Принято к публикации 19 марта 2024 г.

Показано, что морфологией поверхности пленок пористого кремния можно гибко управлять за счет изменения параметров облучения импульсным наносекундным иттербиевым волоконным лазером. Установлена взаимосвязь между параметрами лазерного облучения пористых пленок и информационно-корреляционными характеристиками их фронтальной поверхности. Исследуемые полупроводниковые структуры могут быть актуальны для реализации нейронных сетей, систем искусственного интеллекта, а также химических датчиков.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное травление, лазерная абляция, взаимная информация, флуктуационный анализ, информационное состояние.

DOI: 10.61011/JTF.2024.05.57821.24-24

Введение

В настоящее время большой интерес проявляется к использованию пористого кремния (*por-Si*) для создания светоизлучающих диодов, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, химических датчиков и других полупроводниковых приборов [1,2]. С практической стороны актуальность *por-Si* обусловлена тем, что для его изготовления не требуется применять сложное технологическое оборудование и дорогие химические реактивы. Также важно отметить, что процесс формирования пленок *por-Si* сочетается с традиционной технологией изготовления кремниевых полупроводниковых приборов, что актуально для создания химических датчиков в виде интегральных микросхем. В целях обеспечения гибкого управления функциональными характеристиками датчиков, актуальна задача разработки новых технологических методов модификации поверхности *por-Si*. Одним из способов решения данной проблемы является обработка пленок *por-Si* наносекундными лазерными импульсами. В частности, в работе [3] показано, что облучение фронтальной поверхности фотоприемника на основе пленки *por-Si* лазером Nd-YAG с длительностью импульса 10 ns, в диапазоне энергий 20–40 мДж/см² способствует повышению спектральной чувствительности. В работе [4] сообщается о формировании *n⁺-p*-перехода в кремниевых кристаллитах пленки *por-Si*, насыщаемой примесью фосфора при ее выращивании. Здесь *n⁺-p*-переход формируется облучением одиночным лазерным импульсом длительностью 18 ns, на длине волны 355 nm при плотности энергии излучения 0.3–0.7 Дж/см². В работе [5] показано, что воз-

действие мощных наносекундных лазерных импульсов длительностью 70 ns с длиной волны 694 nm в диапазоне плотности энергии 0.73–1.8 Дж/см² существенно влияет на морфологию поверхности пленок *por-Si*, причем характер воздействия пороговый. В работе [6] для модификации пористого кремния использовался импульсный электроразрядный лазер с длительностью импульсов 80–100 ns в диапазоне плотности энергии 5–7 Дж/см², в результате чего за счет окисления в приповерхностном слое произошло образование Si:SiO₂ композита.

Наличие в *por-Si* как аморфной, так и кристаллической фазы позволяет считать его сложной гетерогенной структурой, требующей для своего исследования специальных методик. С помощью представленной в работе [7] методики изображения рельефа поверхности можно исследовать сложные, неупорядоченные структуры, получая при этом значения информационно-корреляционных параметров, которые можно связать с технологией формирования исследуемого материала.

Целью настоящей работы является изучение влияния режимов лазерного облучения поверхности пленки *por-Si*, сформированной металл-стимулированным травлением, на ее морфологию методом анализа информационно-корреляционных характеристик. Интерес к пленкам *por-Si*, выращенным металл-стимулированным травлением, обусловлен тем, что они обладают наиболее высокой удельной площадью поверхности по сравнению с пористыми пленками, сформированными другими технологическими способами (анодным электрохимическим травлением, химическим окрашивающим травлением, и др.). Такие пленки *por-Si* отличаются наиболее низкой отражательной способностью поверхности, что

актуально для создания фотоэлектрических приемников видимого и ближнего инфракрасного диапазонов [1,8]. Это также важно для изготовления литий-ионных аккумуляторов, термопреобразователей, активных подложек, использующих эффект гигантского комбинационного рассеяния света, повышающего чувствительность молекулярного анализа сложных органических соединений [2,9,10]. Актуальность настоящей работы также связана с тем, что изменение физических свойств полупроводниковых структур с пленками *por*-Si, сформированными металл-стимулированным травлением, под воздействием наносекундных лазерных импульсов исследовано не достаточно. В этом плане наиболее часто обсуждаются вопросы воздействия лазерного излучения на пленки *por*-Si, выращенные методом анодного электрохимического травления, в частности работы [3–6].

1. Технология изготовления образцов

Образцы представляют собой пленки пористого кремния, сформированные двухстадийным методом металл-стимулированного травления на поверхности кремниевых монокристаллических пластин *p*-типа проводимости, с удельным сопротивлением $1 \Omega \text{ cm}$ и ориентацией поверхности (100).

1 стадия. На поверхности кремниевой пластины осаждались частицы серебра из раствора: Ag_2SO_4 (0.01 M), HF (46%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.1:0.3, в течение 20 s. Затем пластина отмывалась в дистиллированной воде.

2 стадия. Пластина с нанесенными частицами серебра погружалась в раствор: H_2O_2 (1.24 M), HF (46%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (92%) при соотношении компонентов 1:0.5:0.25 и выдерживалась в течение 60 min. После формирования пористой структуры образцы отмывались в дистиллированной воде, а затем в концентрированной HNO_3 в течение 60 min для удаления из пор серебряных частиц.

По завершении процедуры формирования пористой пленки структуры промывались дистиллированной водой для удаления следов реактивов и продуктов реакции, и высушивались в сушильном шкафу.

Затем поверхность пленок *por*-Si обрабатывалась наносекундными лазерными импульсами. Использовалась установка на основе импульсного иттербиевого волоконного лазера YLPM-1-4x200-20-20 (IPG Photonics, Россия) с длиной волны излучения 1064 nm. Лазерный луч сканировал поверхность пленки *por*-Si со скоростью 150 mm/s и частотой повторения импульсов 20 kHz. Обрабатываемая площадь пленки *por*-Si составляла $10 \times 10 \text{ mm}$. В настоящей работе исследовалось влияние мощности и длительности лазерного импульса на изменение морфологии пленки *por*-Si. Мощность излучения P изменялась в пределах 4–12 W, длительностях импульса τ — в диапазоне 4–30 ns. Пластина с пленкой *por*-Si помещалась в кювету, заполненную

Таблица 1. Режимы лазерной обработки поверхности образцов

№ образца	$P, \text{ W}$	$\tau, \text{ ns}$
1	Не обрабатывался лазером	
2	4	20
3	6	20
4	8	4
5	8	8
6	8	20
7	8	30
8	10	20
9	12	20

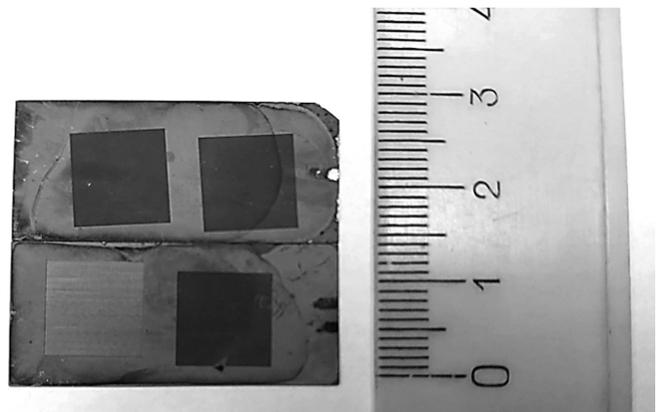


Рис. 1. Изображение фронтальной поверхности пластины с пленкой *por*-Si, обработанной лазером.

изопропанолом. Толщина слоя изопропанола над поверхностью образца составляла 5 mm. В работе [11] было показано, что облучение металлов, находящихся под слоем жидкости, пико- и фемтосекундными лазерными импульсами, приводит к появлению на их поверхности наноструктур. Применение изопропанола обусловлено минимизацией интенсивности процесса окисления внешней поверхности кремниевых кристаллитов пленки *por*-Si. На одной пластине формировалось четыре области (четыре образца), облученные лазером при разных значениях P и τ . Режимы лазерной обработки образцов представлены в табл. 1. Выбор технологических режимов, представленных в табл. 1, обусловлен тем, что при указанных значениях P и τ наблюдаются наиболее заметные изменения морфологии пленок *por*-Si. Изображение фронтальной поверхности одной из пластин с пленкой *por*-Si, обработанной лазером, представлено на рис. 1.

2. Методика исследования экспериментальных образцов

С помощью растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония) были получены изображе-

ния фронтальных поверхностей пленок *por-Si* экспериментальных образцов. Изучение морфологии образцов проводили в режиме вторичной электронной визуализации (SEI) с ускоряющим напряжением 30 kV.

Далее полученные изображения поверхности пленок *por-Si* анализировались с помощью методов, описанных ниже. Метод флуктуационного анализа с исключенным трендом (2D detrended fluctuation analysis, 2D DFA [7,12]) позволяет выявлять периодичность в сложных поверхностях (с большим числом гармонических составляющих, зашумленных, с нарушением периодичности); изучать особенности поверхности на разных пространственных масштабах. Метод 2D DFA заключается в следующем: суммируются высоты в каждой точке исходного изображения; полученная зависимость разбивается на фрагменты различного масштаба; на каждом фрагменте устраняется линейный тренд и рассчитывается флуктуационная функция. В результате получается зависимость флуктуационной функции от масштаба, из которой находятся следующие величины: корреляционный вектор d (соответствует периоду гармонических составляющих поверхности), скейлинговый показатель a (определяет тип корреляций).

Метод средней взаимной информации (СВИ [7,13]), основанный на теории информации, позволяет определять несовершенства, искажения рельефа поверхности. Работает следующим образом: по исходному изображению идет обход векторами разных длин и между парами точек высот рассчитывается взаимная информация. В результате получается распределение взаимной информации по изображению, из которого определяется непосредственно СВИ (характеризует степень упорядоченности) и максимальная взаимная информация (МВИ), характеризующая информационную емкость поверхности.

3. Анализ результатов

На рис. 2 представлены РЭМ изображения образцов пленок *por-Si*. Как видно, пленки обладают развитым рельефом поверхности, существенно зависящим от режимов обработки лазером. На поверхности пленок сформировались частицы различных размеров, причем наиболее крупные частицы наблюдаются для образца № 9, полученного при наибольших мощности и длительности импульсов лазерного излучения.

В табл. 2 представлены рассчитанные с помощью методов 2D DFA и СВИ информационно-корреляционные параметры пленок *por-Si*. Для данных исследований использовались по четыре РЭМ изображения для каждого образца, два из которых имели физический размер $12.5 \times 12.5 \mu\text{m}$, а другие два — $62.5 \times 62.5 \mu\text{m}$. Для скейлингового показателя a и СВИ (Ψ_{OR}) в таблице выделено 2 столбца под каждый размер скана (a_1 и Ψ_{OR1} для скана $62.5 \times 62.5 \mu\text{m}$, a_2 и Ψ_{OR2} для скана

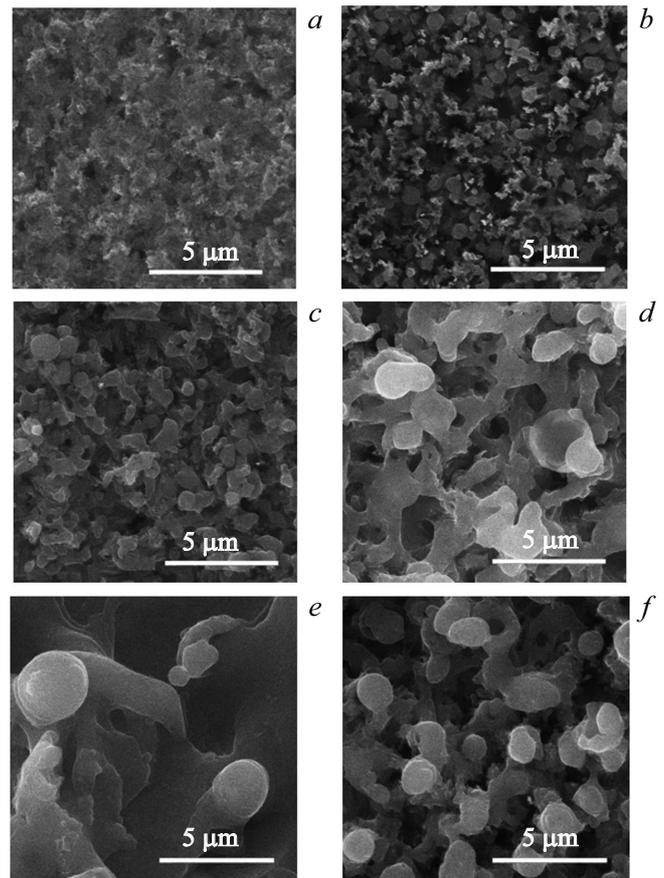


Рис. 2. Изображения поверхности образцов *por-Si*: *a* — № 1, *b* — № 2, *c* — № 4, *d* — № 6, *e* — № 7, *f* — № 9. Физический размер изображений $12.5 \times 12.5 \mu\text{m}$.

$12.5 \times 12.5 \mu\text{m}$), поскольку это характеристики степени упорядоченности поверхности, на которые влияет пространственный масштаб. Значения корреляционных векторов, полученные при разных пространственных масштабах, сведены в один столбец по каждому образцу. Также в один столбец занесены диапазоны значений МВИ (Ψ_C), поскольку диапазон значений МВИ в дальнейшем будет являться основным параметром для определения состояний поверхности пористого кремния. Конкретное состояние поверхности характеризуется морфологией с разными величинами информационной емкости (табл. 3).

Значения скейлингового показателя для всех образцов попадают в категорию наличия длительных корреляций в структуре ($0.5 < a < 2$) [14]. Не прослеживается однозначной зависимости a от размера исследуемого скана. Самое низкое значение a у образца, не обработанного лазером. Остальные образцы, подвергавшиеся обработке лазером, имеют более высокие значения a , что говорит о повышении степени корреляций (упорядоченности) в рельефе пленок *por-Si*.

Для образцов, подвергавшихся лазерной обработке, получено большое количество корреляционных векто-

Таблица 2. Информационно-корреляционные параметры пленок *por*-Si

№ образца	a_1	a_2	$d, \mu\text{m}$	Ψ_{OR1}	Ψ_{OR2}	Ψ_C
1	0.8	1.15	2.8, 6, 26	0.0007	0.0017	0.503– 0.518
2	1.12	1.43	0.8, 2.7, 4.7, 5.7, 8.5, 15.7, 19.8, 23.8	0.0009	0.0030	0.559– 0.572
3	1.15	1.25	0.8, 1.2, 1.6, 2.9, 3.5, 5, 8.9, 11.9, 15, 20.7	0.0013	0.0081	0.573– 0.583
4	1.2	1.2	0.8, 2.2, 4, 5.2, 6.7, 9.5, 19.8	0.0009	0.0042	0.536– 0.552
5	1.18	1.33	2, 4.7, 6.6, 17.3, 20.7	0.0014	0.0089	0.586– 0.592
6	1.35	1.23	1.2, 1.8, 2.5, 3.5, 4.2, 5.1, 5.6, 24.9	0.0019	0.0142	0.635– 0.640
7	1.26	1.13	0.8, 1.1, 2.2, 3.3, 5.1, 6.6, 9.1, 12.5, 15.7, 23.3	0.0070	0.0293	0.516– 0.537
8	1.42	1.42	1.2, 1.9, 2.6, 4, 6, 8.5, 16.1, 22.2	0.0018	0.0096	0.629– 0.664
9	1.36	1.35	0.6, 1.5, 2.4, 3.7, 6.3, 8.7, 11.9	0.0016	0.0131	0.600– 0.611

Таблица 3. Определение состояний поверхностей пленок *por*-Si по значениям Ψ_C

Диапазон Ψ_C	№ образца	Состояние
0.503–0.518	1	1
0.516–0.537	7	-
0.536–0.552	4	2
0.559–0.572	2	3
0.573–0.583	3	-
0.586–0.592	5	-
0.600–0.611	9	4
0.629–0.664	8	5
0.637–0.640	6	-

ров. Это подтверждается развитым рельефом, наблюдаемым по РЭМ изображениям, и означает, что на этих пространственных масштабах в структуре пленок *por*-Si присутствуют корреляции в рельефе.

Наблюдается устойчивая тенденция увеличения СВИ для образцов, изготовленных при $\tau = 20$ ns с ростом P от 4 до 8 W (табл. 1, 2, рис. 3, *a*). При увеличении мощности от 8 до 12 W значения СВИ снижаются. Это может объясняться плавлением пористого кремния, в результате чего поверхность образца становится более гладкой и ее упорядоченность уменьшается. Наиболее заметное увеличение СВИ прослеживается для образцов № 4–7, изготовленных при $P = 8$ W и возрастании τ от 4 до 30 ns (табл. 1, 2, рис. 3, *b*). Таким образом, рост P и τ увеличивает степень упорядоченности поверхности

por-Si, что проявляется в формировании более однородных по форме и размеру частиц на поверхности.

Согласно критериям степени упорядоченности [14], почти все образцы *por*-Si обладают низкой упорядоченностью за исключением образца № 7, обладающего средней упорядоченностью.

Значения МВИ для всех образцов соответствуют средней информационной емкости поверхности ($0.5 < \Psi_C < 0.7$ [14]). Зависимость МВИ от мощности лазерного излучения (образцы № 2, 3, 6, 8, 9) имела максимум. Вначале при повышении мощности лазерного излучения (до 10 W) поверхность образцов становилась более развитой (табл. 2, рис. 4, *a*), что говорит об увеличении информационной емкости [7]. При дальнейшем увеличении мощности преобладает плавление пористой пленки, в результате чего поверхность становится более гладкой, и уменьшается ее информационная емкость. Аналогичная ситуация наблюдается при увеличении длительности импульса лазерного излучения (образцы № 4–7) (табл. 2, рис. 4, *b*). Одновременно величина МВИ является характеристикой информационной емкости поверхности и отражает степень развитости поверхности [7].

В табл. 3 представлены диапазоны значений Ψ_C в порядке возрастания и соответствующие им состояния. Для задания определенного состояния выбирались непрерывные диапазоны МВИ для образцов: 1, 4, 2, 9 и 8 соответственно.

Исследуемые полупроводниковые структуры могут быть применены при создании логических элементов

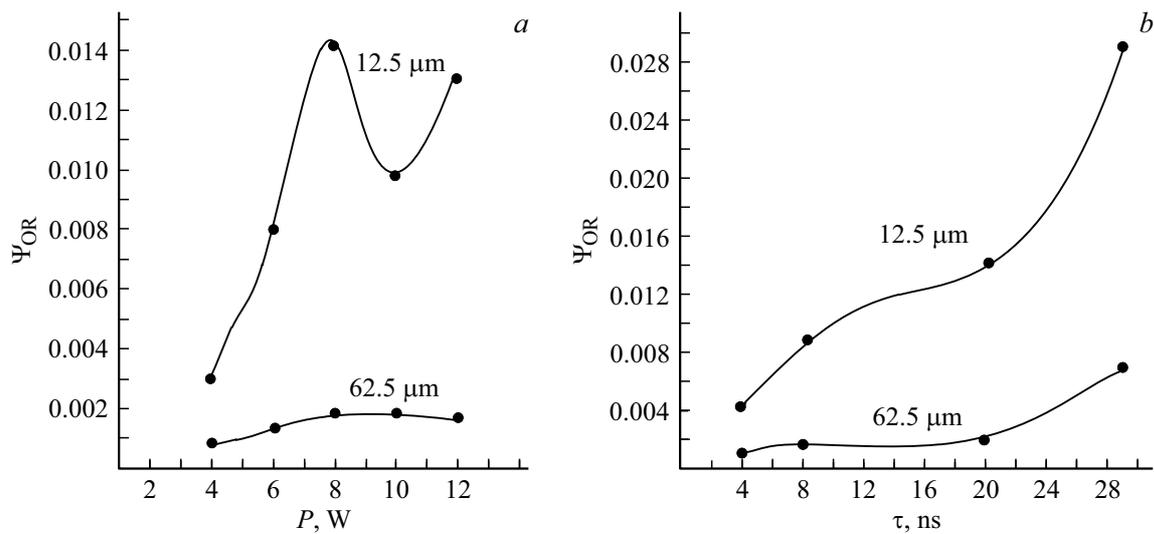


Рис. 3. Графики зависимости СВИ: a — от мощности, b — от длительности импульса.

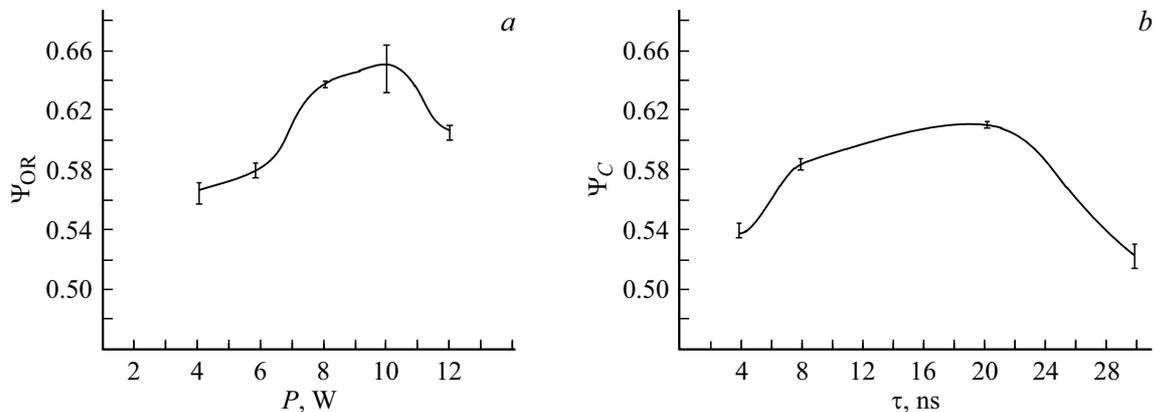


Рис. 4. Графики зависимости МВИ: a — от мощности, b — от длительности импульса.

запоминающих устройств. Преимущество такого подхода заключается в том, что в данном случае количество состояний для хранения информации может быть гораздо больше, чем в традиционной двоичной логике („0“ и „1“), применяемой в современной вычислительной технике. Системы с большим, чем 2, числом состояний применяются в так называемой нечеткой логике, которая в настоящее время актуальна для реализации нейронных сетей и систем искусственного интеллекта [15].

Важным свойством *por-Si* является большая удельная площадь поверхности, что обеспечивает высокую адсорбционную способность, это, в свою очередь, актуально для создания полупроводниковых химических датчиков [1]. В связи с этим исследуемые полупроводниковые структуры актуальны для создания химических датчиков с дискретным пороговым уровнем обнаружения химических соединений. Пороговые уровни определяются состояниями (1–5) поверхности пленки *por-Si*, которые определяются величиной ее информационной емкости (табл. 3). Такие химические датчики могут представлять

собой несколько областей пленки *por-Si*, сформированной на одной подложке, но обработанных лазерными импульсами с различными параметрами, например, рис. 1. Здесь отдельные области химического датчика должны реализовать разные состояния, характеризующие табл. 3. Каждая область датчика на рис. 1 обеспечивает определенный порог обнаружения исследуемого химического соединения.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что морфологией поверхности пленок пористого кремния можно достаточно гибко управлять с помощью облучения импульсным наносекундным лазером. Установлена взаимосвязь между информационно-корреляционными характеристиками поверхности пленок пористого кремния и их функциональными свойствами. Исследуемые образцы могут быть использованы для создания перспективных химических датчиков.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина, экспериментальные образцы изготовлены в научно-исследовательской лаборатории технологии и физики полупроводниковых структур Рязанского государственного университета им. С.А. Есенина, лазерная обработка поверхности экспериментальных образцов проводилась на оборудовании ООО „Лазервариоракурс“ (г. Рязань).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Dzhafarov, A. Bayramov. *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018), p. 1479–1492.
- [2] H.V. Bandarenka. *Handbook of Porous Silicon*, ed. by L. Canham (Springer International Publishing AG, part of Springer Nature, 2018), p. 1315–1335.
- [3] R.A. Ismail, M.K. Abood. *Intern. Nano Lett.*, 3, 11, (2013). <http://www.inl-journal.com/content/3/1/11>
- [4] V.V. Tregulov, V.A. Stepanov, N.N. Melnik. *Polytechnical State University J. Phys. Mathem.*, 11 (1), 18 (2018). DOI: 10.18721/JPM.11102
- [5] М.С. Русецкий, Н.М. Казючиц, Г.Д. Ивлев. *Сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф.* (Минск, Беларусь, 2008), с. 150.
- [6] Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.П. Бурцев, А.Е. Калмыков, Л.В. Григорьев. *Письма в ЖТФ*, 33 (24), 69 (2007).
- [7] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.М. Мурсалов, Н.Б. Рыбин, Н.В. Рыбина. *ФТП*, 50 (1), 23 (2016).
- [8] Madhavi Karanam, Mohan Rao G., Habibuddin Shaik, Padmasuvarna R. *Intern. Lett. Chem. Phys. Astronomy*, 71, 40 (2016).
- [9] H. Han, Z. Huang, W. Lee. *Nano Today*, 9 (3), 271 (2014).
- [10] Y. Zhao, Z. Liu, C. Liang, M.Yu. Maximov, B. Liu, J. Wang, F. Yin. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 8591 (2017).
- [11] Е.В. Бармина, Э. Стратакис, К. Фотакис, Г.А. Шафеев. *Квантовая электроника*, 40 (11), 1012 (2010).
- [12] А.В. Алпатов, С.П. Вихров, Н.В. Гришанкина. *ФТП*, 47 (3), 340 (2013).
- [13] С.П. Вихров, Т.Г. Авачева, Н.В. Бодягин, Н.В. Гришанкина, А.П. Авачев. *ФТП*, 46 (4), 433 (2012).
- [14] Н.В. Рыбина, С.П. Вихров, Н.Б. Рыбин. *Вестник Рязанского гос. радиотехнического ун-та*, 61 (3), 143 (2017).
- [15] В.В. Круглов, М.И. Дли, Р.Ю. Голунов. *Нечеткая логика и искусственные нейронные сети* (Физматлит, М., 2000)