

# Физика волновых процессов и радиотехнические системы

УДК 621.382  
DOI 10.18469/1810-3189.2019.22.3.68-74

Дата поступления: 27.09.2019  
Дата принятия: 30.09.2019

## Пористые структуры на основе карбида кремния для фотоэлектрических преобразователей

Д.Ю. Голубева, Л.В. Курганская, В.В. Танеев, А.В. Щербак

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева  
443086, Российская Федерация, г. Самара  
Московское шоссе, 34

Рассмотрен способ получения пористого карбида кремния путем карбидизации пористого кремния. Исследованы морфология поверхности и фазовый состав слоев пористого карбида кремния, получаемого при диффузии углерода из газовой фазы в слой пористого кремния. Получены спектры отражения образцов пористого карбида кремния, пористого кремния. Определены удельное поверхностное сопротивление и время жизни избыточных носителей заряда в пористом карбиде кремния. Показана возможность применения пористых слоев карбида кремния для увеличения эффективности фотоэлектрических преобразователей.

*Ключевые слова:* пористые структуры, пористый карбид кремния, фотоэлектрические преобразователи, спектр отражения.

### Введение

Область применения традиционных полупроводниковых материалов может быть существенно расширена путем создания в них пористой структуры [1–6]. В настоящее время разработаны технологии изготовления светоизлучающих приборов, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, химических датчиков на основе слоев пористого кремния [3; 4; 7]. Это указывает на перспективность применения технологии пористых структур и для других полупроводников, в том числе и для карбида кремния, который уже в настоящее время заменяет кремний во многих типах полупроводниковых приборов.

Карбид кремния обладает большим потенциалом для создания приборов и интегральных схем, предназначенных для работы в экстремальных условиях: при повышенных температурах окружающей среды, под воздействием агрессивных сред, а также в условиях открытого космического пространства. Это связано с большой шириной запрещенной зоны карбида кремния, высокой теплопроводностью, высокими пробивными полями и скоростью насыщения электронов, а также значительной радиационной и термической устойчивостью [6; 8; 9].

Пористый карбид кремния представляет интерес для многочисленных применений не только в электронике, но и в энергетике, технологии полупроводников, в медицине [10]. Возможность

использовать пористый карбид кремния как основу композитных материалов или как подложку для роста гетероструктур еще больше расширяет спектр его приложений.

Применение пористого карбида кремния в гетероструктурах карбид кремния на кремнии позволяет практически решить проблему согласования кристаллических решеток гетеропары и тем самым существенно повысить качество структур.

Однако, несмотря на то что пористый кремний и пористый карбид кремния изучаются на протяжении уже нескольких десятилетий, существует ряд трудностей как в получении пористых слоев с воспроизводимыми структурными и электрофизическими параметрами, так и в тестировании подобных структур. Поэтому проблема поиска оптимальных методов изготовления и исследования пористого кремния и пористого карбида кремния является актуальной.

В данной работе исследуется возможность получения слоев пористого карбида кремния путем карбидизации пористого слоя, сформированного на поверхности кремниевых пластин, и влияние этих слоев на параметры фотоэлектрических преобразователей.

### 1. Формирование пористого кремния

Для получения пористого кремния широко используется электрохимический метод, в основе которого лежит электрохимическое травление

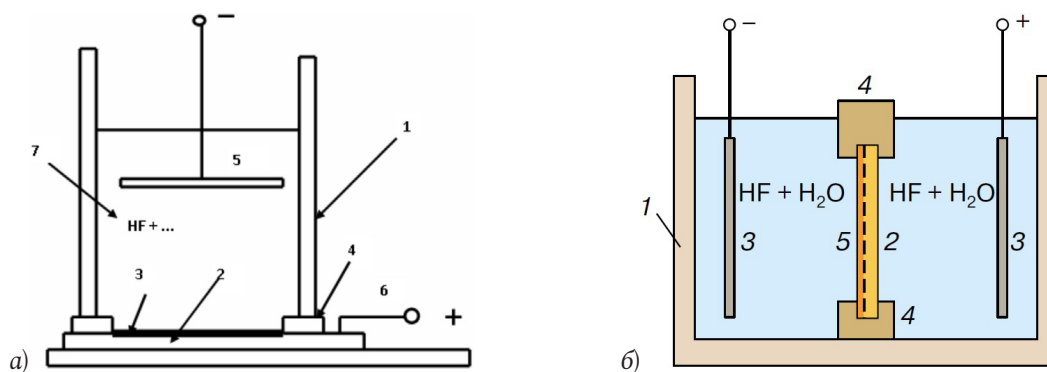


Рис. 1. Электрохимические ячейки для формирования пористого кремния: а) горизонтального типа; б) двухкамерная вертикального типа

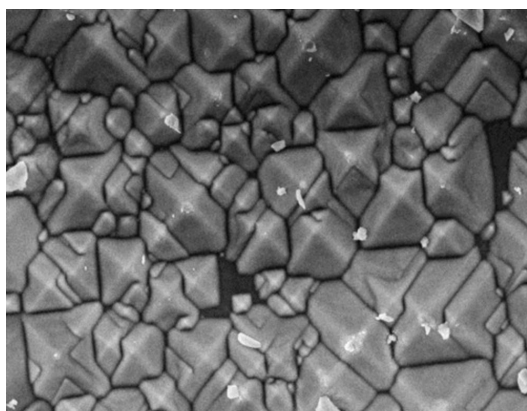


Рис. 2. Текстурированная поверхность кремниевых пластин, предназначенных для изготовления солнечных элементов

кремния в растворах, содержащих плавиковую кислоту.

Стандартная ячейка для электрохимического травления кремния представляет собой гальваническую ванну из химически стойкого материала. Анодом является кремниевая пластина, катод выполнен из материала, не взаимодействующего с плавиковой кислотой (например, платина или спектрально-чистый графит). В зависимости от способа размещения кремниевой пластины и катода в растворе электролита существует два типа электрохимических ячеек: горизонтального типа (рис. 1, а) и вертикального типа (рис. 1, б). Преимуществом ячейки горизонтального типа является высокая скорость травления, недостатком – неравномерное травление в результате загрязнения поверхности обрабатываемой пластины оседающими продуктами реакций. При вертикальном травлении все продукты реакций остаются в растворе и не загрязняют поверхность пористого слоя, однако скорость роста ниже, чем при горизонтальном травлении.

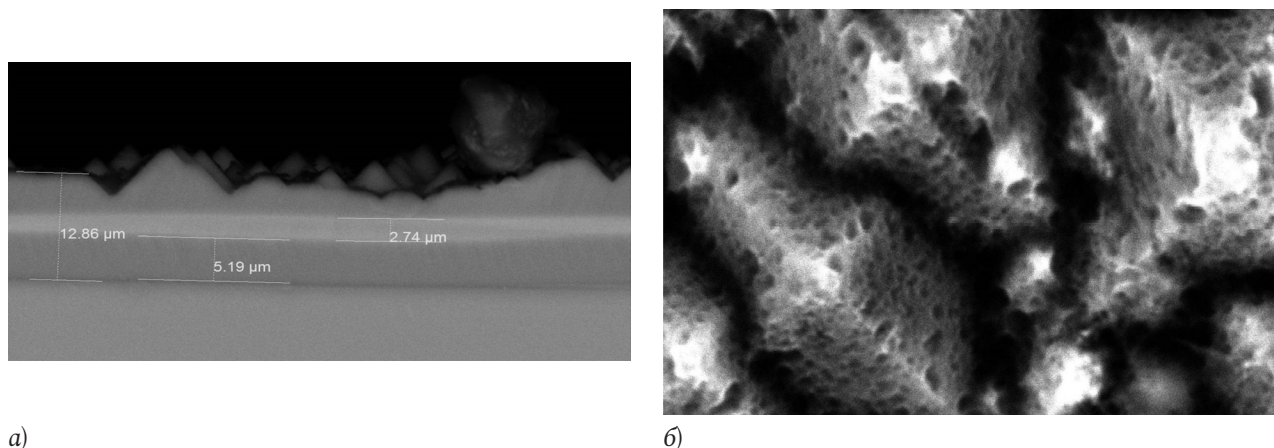
В данной работе пористые слои на текстурированных кремниевых пластинах формировались как

горизонтальным, так и вертикальным травлением. Горизонтальное травление проводилось в ячейке, показанной на рис. 1, а. Глубина пор определялась временем травления (от 5 до 20 минут). Во время травления обеспечивалось качание верхнего платинового электрода (5) для предотвращения его пассивации. Для удаления загрязнений пористого слоя после травления образцы помещались сначала в плавиковую кислоту, а затем промывались в этиловом спирте. Вертикальное травление производилось в электролитической ячейке, показанной на рис. 1, б. Скорость вертикального травления ниже, чем горизонтального, преимущество заключалось в том, что все продукты распада оставались в растворе и не загрязняли образцы. Соответственно проще происходил этап очистки.

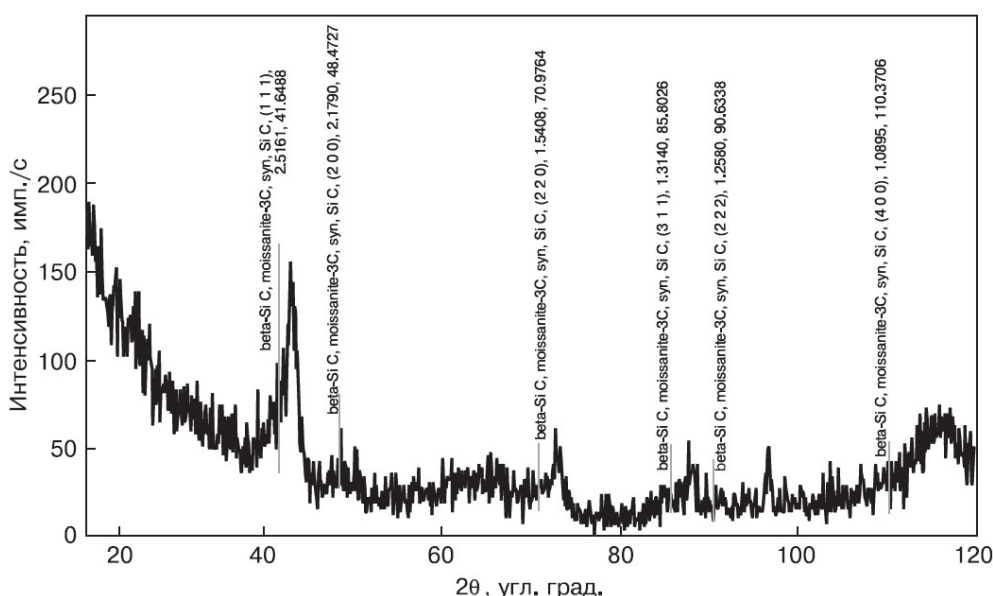
После электрохимического травления проводилось легирование образцов фосфором и бором в диффузионной печи при температуре 1000 °С в течение 1 часа.

В данной работе также проводилось формирование пористого слоя на текстурированной поверхности кремниевых пластин, предназначенных для изготовления солнечных элементов (рис. 2). При электролитическом травлении текстурированной поверхности поры формировались лишь на стыках отдельных пирамид, в местах наибольшей напряженности электрического поля. При этом травление по глубине происходило достаточно равномерно, образуя систему вертикальных щелевидных пор. Диаметр пор варьировался от единиц до сотен нанометров, глубина пор в зависимости от времени травления и плотности анодного тока изменялась от единиц до сотен микрометров.

Визуальный контроль качества получаемых пористых слоев кремния и оценка глубины пор проводились по изображениям сколов образцов, получаемых с помощью оптического микроскопа.



а) б)  
**Рис. 3.** РЭМ-изображения поперечного скола (а) и пористой поверхности (б) образца пористого кремния после карбидизации



**Рис. 4.** Рентгенограмма поверхностного слоя карбидизированного образца пористого кремния

## 2. Получение пористого карбида кремния

Карбидизация пористого слоя кремния производилась методом эндотаксии, при котором углерод из газовой фазы диффундирует вглубь кремния, находящегося в твердой фазе [11]. При этом фронт роста фазы карбида кремния перемещает возникающую из-за несоответствия параметров решеток карбида кремния и кремния сетку дислокаций. В результате этого сетка играет роль буфера и дополнительно выполняет геттерирующие функции.

Процесс эндотаксии проводился в проточном реакторе с охлаждаемыми стенками. Рост  $\beta$ -SiC происходил при температуре порядка 1360 °C [11].

Полученные описанным способом образцы показали хорошую устойчивость к деградации слоя пористого карбида кремния по сравнению с пористым кремнием. Исследуемые структуры со-

хранили свои параметры в течение 6 месяцев, находясь на воздухе, в естественных условиях, без каких-либо защитных покрытий.

## 3. Морфология поверхности пористого слоя карбида кремния

Морфология поверхности карбидизированных образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). РЭМ-изображения поперечного скола и поверхности карбидизированных образцов показаны на рис. 3. На поперечном сколе исследуемого образца (рис. 3, а) идентифицируются слой пористого кремния толщиной 5.19 мкм и слой карбида кремния толщиной 2.74 мкм. На рис. 3, б показаны поры, сохранившиеся после карбидизации слоя пористого кремния.

Текстура исходных кремниевых подложек в виде пирамидок также сохранилась после прове-

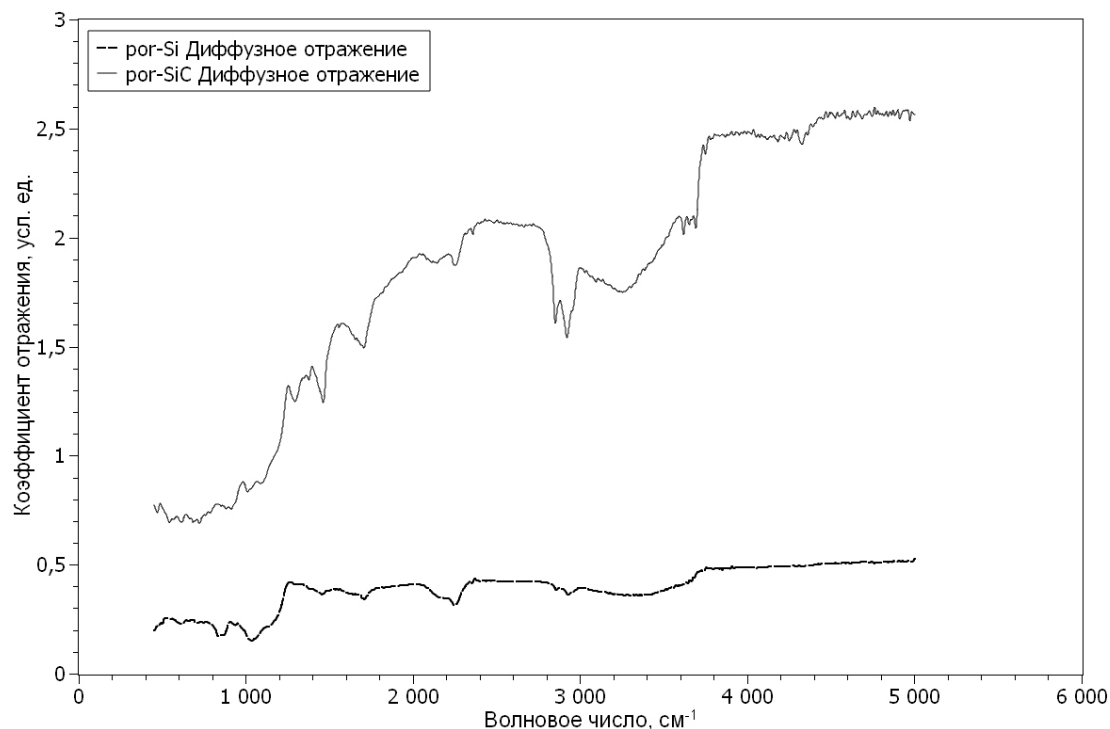


Рис. 5. Спектры диффузного отражения поверхности пористого кремния и пористого карбида кремния

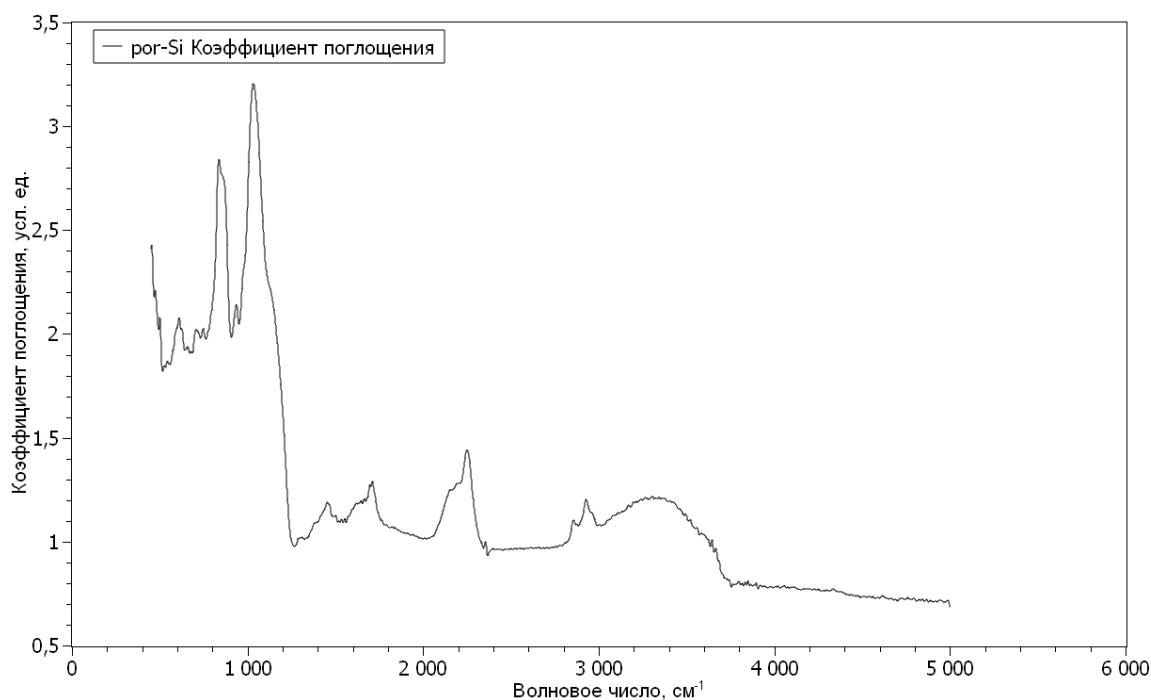


Рис. 6. Коэффициент поглощения пористого кремния

дения процессов электрохимического травления и карбидизации пористого слоя.

#### 4. Рентгенофазовый анализ пористого карбида кремния

Результаты рентгеновского фазового анализа образцов после процесса эндотаксии свидетельствуют о том, что в результате карбидизации на

поверхности кремния образуется слой карбида кремния кубической модификации толщиной несколько микрометров. Все присутствующие на рентгеновской дифрактограмме линии карбида кремния смещены относительно своих равновесных значений, что говорит о деформации его кристаллической решетки, вызванной несовпадением периодов кристаллических решеток кубического карбида кремния и кремния, которое составляет ~20 %

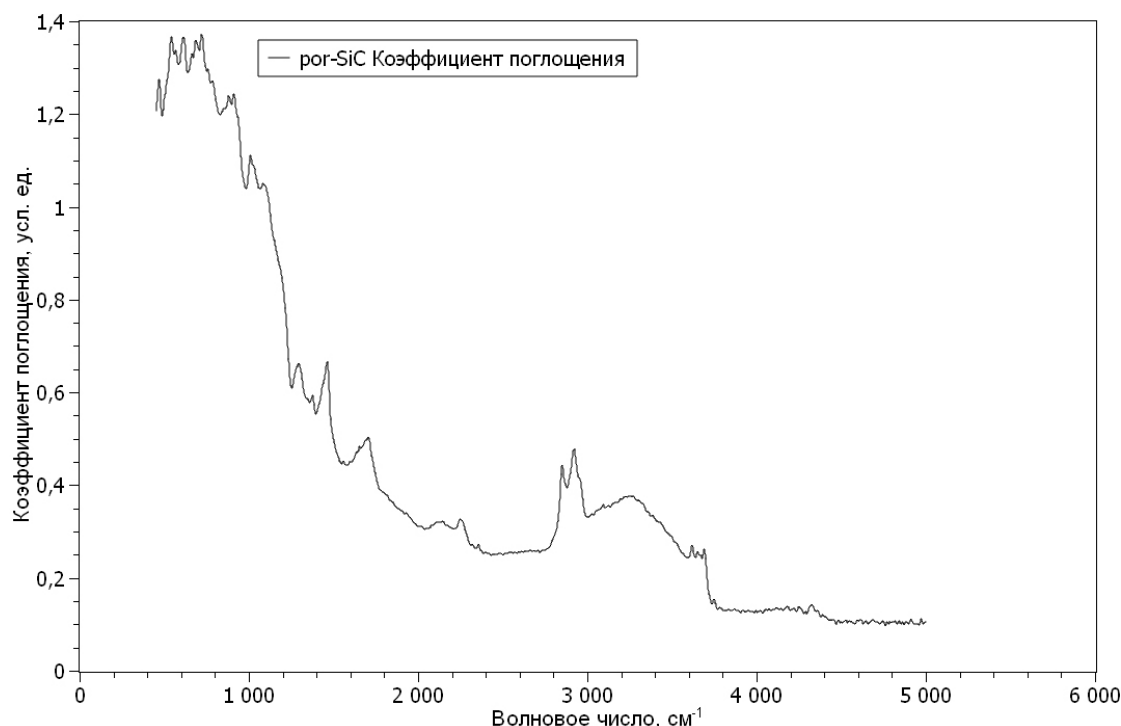


Рис. 7. Коэффициент поглощения пористого карбида кремния

## 5. Спектры отражения структур $\text{por-Si/Si}$ и $\text{por-SiC/Si}$

Для исследования состояния поверхности полученных пористых слоев кремния и карбида кремния использовался метод спектроскопии диффузного отражения.

Спектры диффузного отражения структур  $\text{por-Si/Si}$  и  $\text{por-SiC/Si}$  в ИК-диапазоне представлены на рис. 5. По полученным спектрам диффузного отражения были вычислены спектры поглощения соответствующих пористых поверхностей.

В спектре поглощения пористого кремния (рис. 6) полосы поглощения в области от 600 до 700  $\text{см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{SiH}_x$ -групп, в области от 2050 до 2200  $\text{см}^{-1}$  – валентным симметричным и антисимметричным колебаниям групп  $\text{SiH}_x$  и  $\text{H-Si-Si-H}$ . Полоса поглощения 1085  $\text{см}^{-1}$  соответствует слою естественно-го оксида кремния толщиной от 1 до 2 нм.

В спектре поглощения пористого карбида кремния (рис. 7) имеется сильная полоса поглощения в области 761  $\text{см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\text{Si-C}$ . Также имеются полосы поглощения в области от 2850 до 2950  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям метильных и метиленовых групп.

Спектры абсолютного отражения структур  $\text{por-Si/Si}$  и  $\text{por-SiC/Si}$  в диапазоне от 300 до 1000 нм представлены на рис. 8.

## 6. Поверхностное сопротивление и время жизни избыточных носителей заряда в пористом карбиде кремния

Измерение удельного поверхностного сопротивления пористого слоя карбида кремния проводилось с использованием четырехзондового метода. К преимуществам этого метода относятся: высокие метрологические показатели; отсутствие необходимости изготовления омических контактов к образцу; возможность измерения удельного сопротивления образцов различной формы и размеров, а также удельного сопротивления слоев полупроводниковых структур [12].

Время жизни неравновесных носителей заряда в структурах  $\text{por-Si/Si}$  и  $\text{por-SiC/Si}$  определялось методом спада фотопроводимости на установке SemilabWT-1200. Важным преимуществом данной установки является бесконтактное измерение времени жизни, что предотвращает нарушение пористого слоя.

Результаты измерений удельного сопротивления и времени жизни неравновесных носителей заряда в структурах  $\text{por-Si/Si}$  и  $\text{por-SiC/Si}$  представлены в таблице.

Из таблицы видно, что при карбидизации поверхности пористого кремния ее поверхностное сопротивление уменьшается на порядок, это связано с избыточной концентрацией углерода на поверхности образцов.



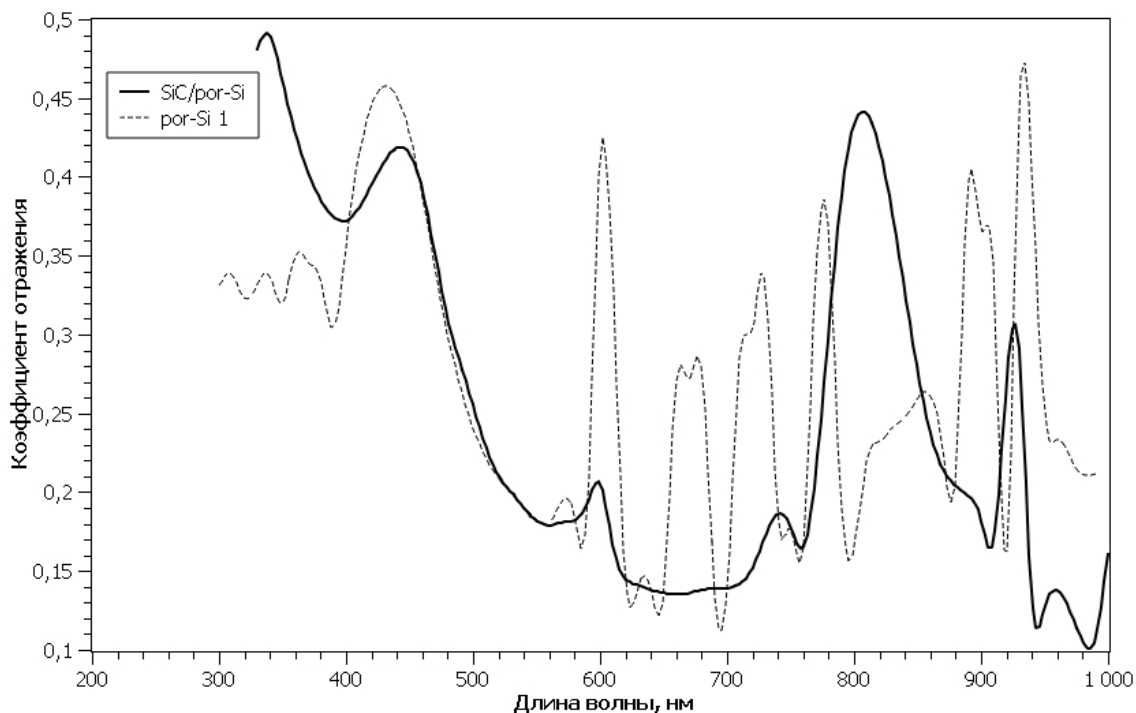


Рис. 8. Спектры абсолютного отражения пористого кремния и пористого карбида кремния

**Таблица**

Электрофизические параметры пористых структур

Структура	Удельное поверхностное сопротивление, Ом/м <sup>2</sup>	Время жизни неравновесных носителей заряда, мкс
por-SiC/Si	9.8	37.44
por-Si/Si	103.0	2.03

Время жизни избыточных носителей заряда в пористом карбиде кремния выше, чем в пористом кремнии, что увеличивает коэффициент полезного действия фотоэлектрических преобразователей, разрабатываемых на основе структуры por-SiC/Si

### Заключение

Получены образцы пористого карбида кремния путем карбидизации пористого кремния. Показа-

но, что процесс карбидизации не нарушает морфологию исходного пористого слоя.

Показано, что в результате карбидизации удельное поверхностное сопротивление пористого слоя снижается на порядок, а время жизни неравновесных носителей заряда в этом слое увеличивается в 15–20 раз.

Таким образом, применение пористых слоев карбида кремния представляется перспективным для увеличения эффективности фотоэлектрических преобразователей.

### Список литературы

1. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 101–107.
2. Кашкаров П.К. Необычные свойства пористого кремния // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 102–107.
3. Panes P., Lipinski M., Czternastek H. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells // Optoelectronics review. 2000. № 8(1). P. 57–59.
4. Dubey R.S., Lipinski M., Czternastek H. Synthesis and characterization of nanocrystalline porous silicon layer for solar cells applications // Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials. 2009. Vol. 1. № 1. P. 8–14.
5. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение: моног. Рязань: Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, 2011. 124 с.
6. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев [и др.]; под общ. ред. А.Е. Беляева и Р.В. Конаковой. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.

7. Кремниевые фотопреобразователи для космической и авиационной отрасли / Г.П. Яровой [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 1 (2). С. 521-524.
8. Бабков Р.Ю. Перспективы применения карбида кремния в микро-электронике // Известия Южного федерального университета. Серия «Технические науки». 1998. № 3(9). С. 89.
9. Проблемы создания высокотемпературных полупроводниковых приборов на карбиде кремния / И.В. Силаев [и др.] // International Journal of Experimental Education. 2014. № 5. С. 62.
10. Латухина Н.В., Чепурнов В.И., Писаренко Г.А. Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния // Электроника: наука, технология, бизнес. 2013. № 4 (00126). С. 104–110.
11. Чепурнов В.И. Патент № 2370851. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3С-SiC на Si подложке. Дата начала отчета срока действия патента: 2005.12.15, дата подачи заявки: 2005.12.15, опубликовано: 2009.10.20.
12. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов: уч.-метод. пособ. / Н.А. Поклонский [и др.]. Минск: Белгосуниверситет, 1998. 46 с.

## References

1. Zimin S.P. Poristyj kremnij – material s novymi svojstvami [Porous silicon material with new properties]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal], 2004, vol. 8, no. 1, pp. 101–107 [in Russian].
2. Kashkarov P.K. Neobychnye svojstva poristogo kremnija [The unusual properties of the porous silicon]. *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal* [Soros Educational Journal], 2001, vol. 7, no. 1, pp. 102–107 [in Russian].
3. Panes P., Lipinski M., Czternastek H. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells. *Optoelectronics review*, 2000, no. 8 (1), pp. 57–59 [in English].
4. Dubey R.S., Lipinski M., Czternastek H. Synthesis and characterization of nanocrystalline porous silicon layer for solar cells applications. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 8–14 [in English].
5. Tregulov V.V. *Poristyj kremnij: tehnologija, svojstva, primenenie* [Porous silicon: technology, properties and application]. Rjazan': Rjazanskij gosudarstvennyj universitet imeni C.A. Esenina, 2011, 124 p. [in Russian].
6. Ageev O.A. [et al.] *Karbid kremnija: tehnologija, svojstva, primenenie* [Silicon carbide: Technology, Properties, Applications]. Har'kov: ISMA, 2010, 532 p. [in Russian].
7. Jarovoj G.P. [et al.] Kremnievye fotopreobrazovateli dlja kosmicheskoj i aviacionnoj otrasli [Silicon photovoltaics for space and aviation industry]. *Izvestija Samarskogo nauchnogo tsentra Rossijskoj akademii nauk* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2012, vol. 14, no. 1 (2), pp. 521-524 [in Russian].
8. Babkov R.Ju. Perspektivy primenenija karbida kremnija v mikro-elektronike [Prospects for use of silicon carbide in the micro-electronics]. *Izvestija Juzhnogo federal'nogo universiteta. Serija «Tehnicheskie nauki»* [Southern Federal University. A series of "Engineering"], 1998, no. 3 (9), pp. 89 [in Russian].
9. Silaev I.V. [et al.] Problemy sozdanija vysokotemperaturnyh poluprovodnikovyh priborov na karbide kremnija [The problem of creating high-semi-nicks devices on silicon carbide]. *International Journal of Experimental Education*, 2014, no. 5, pp. None [in Russian].
10. Latuhina N.V., Chepurnov V.I., Pisarenko G.A. Novye perspektivy staryh materialov: kremnij i karbid kremnija [New perspectives of old materials: silicon and silicon carbide]. *Elektronika: nauka, tehnologija, biznes* [Electronics: Science, Technology, Business], 2013, no. 4 (00126), pp. 104–110 [in Russian].
11. Chepurnov V.I. Patent № 2370851. Sposob samoorganizujuschejsja endotaksii mono 3C-SiC na Si podlozhke [Method endotaksii self-assembled mono 3C-SiC on Si substrate]. Data nachala otcheta sroka dejstvija patenta: 2005.12.15, data podachi zajavki: 2005.12.15, opublikovano: 2009.10.20 [in Russian].
12. Poklonskij N.A. [et al.] *Chetyrehzondovoj metod izmerenija elektricheskogo soprotivlenija poluprovodnikovyh materialov: uch.-metod. posob* [Four-probe method to measure electrical resistance of semiconductor materials]. Minsk: Belgосuniversity, 1998, 46 p. [in Russian].

UDC 621.382

DOI 10.18469/1810-3189.2019.22.3.68-74

Received: 27.09.2019

Accepted: 30.09.2019

## Porous structures based on silicon carbide for photovoltaic cells

D.Y. Golubeva, L.V. Kurganskaya, V.V. Taneev, A.V. Shcherbak

Samara National Research University  
34, Moskovskoye Shosse  
Samara, 443086, Russian Federation

A method for producing porous silicon carbide by carbonization of porous silicon is considered. The surface morphology and phase composition of porous silicon carbide layers obtained by diffusion of carbon from the gas phase into the porous silicon layer are investigated. Diffusion and absolute reflection spectra of porous silicon carbide and porous silicon samples are obtained. A study of the specific surface resistance and lifetime of excess charge carriers in porous silicon carbide was carried out. Using of porous silicon carbide in photovoltaic cells to increase their efficiency is shown.

**Keywords:** porous structures, porous silicon carbide, photovoltaic cells, reflection spectra.