

Г.К. Мусабек<sup>1,2</sup>, К.К. Диханбаев<sup>1,2</sup>, В. А. Сиваков<sup>3</sup>, Д. Ермухамед<sup>1,2</sup>, А.С. Курмаш<sup>1,2</sup>, Т.И. Таурбаев<sup>1</sup>, А.С. Джунусбеков<sup>1</sup>, Ш.Б. Байганатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Лейбниц Институт фотонных технологий, Йена, Германия

[Gauhar.Musabek@kaznu.kz](mailto:Gauhar.Musabek@kaznu.kz)

## ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты исследований кремниевых нанонитей, легированных фосфором методом термодиффузии, с помощью вторичной ионной масс спектроскопии. Кремниевые нанонити были выращены на поверхности монокристаллических кремниевых пластин с полированной и шлифованной поверхностью методом металл стимулированного химического травления. Легирования нанонитей атомами фосфора происходило при температурах 900 – 980<sup>0</sup>С в течение 15-40 минут. С помощью вторичной ионной масс спектроскопии исследовано распространение атомов фосфора по глубине нанонитей, рассчитаны динамические профили распределения примеси в образцах, полученных на полированной и шлифованной поверхности кремниевых пластин. В результате анализа динамических профилей вторичной ионной масс спектроскопии для распределения соединений Si-P в образцах легированных кремниевых нанонитей было выявлено, что максимальная концентрация атомов фосфора в таких образцах локализована преимущественно в наноструктурированном слое, а в слой объемного кремния диффундирует очень малое количество. Оценочная глубина залегания легирующей примеси в кремниевые нанонити составляет около 1300 нм.

**Ключевые слова.** кремниевые нанонити, легирование фосфором, термодиффузия, вторичная ионная масс спектроскопия.

### Введение

Создание материалов с заданными электрическими и оптическими свойствами является одной из основных задач современного материаловедения полупроводниковой оптоэлектроники и приборостроения [1]. Благодаря своим физическим и химическим свойствам, а также относительно не дорогой цене, кремний стал основным материалом создания приложений полупроводниковой микроэлектроники и фотовольтаики [2-4], а бурное развитие нанотехнологий привело к появлению различных видов морфологий кремниевых наноструктур, обладающих физическими свойствами, отличными от свойств объемного материала [5-7]. Одним из наиболее экономичных и универсальных методов наноструктурирования кремния является металл-стимулированное химическое травление, которое позволяет получать пористый кремний различной морфологии от квазиупорядоченной нитевидной структуры,

так называемых кремниевых нанонитей (КНН), до губчатой пористой структуры [8]. Кремниевые нанонити являются одним из наиболее перспективных и привлекательных материалов для применений в приложениях фотоники, фотовольтаики, сенсорики и биомедицины [9-12]

Одним из основных и эффективных способов модификации и управления электрическими и оптическими свойствами полупроводников является легирование атомами различных примесей [13-15]. В то время как легирование объемного кремния хорошо изучено, вопрос о легировании различных наноструктур остается открытым [16-19].

**Методика эксперимента.** Опытные образцы КНН были получены методом МСХТ поверхности монокристаллических кремниевых пластин р-типа проводимости, с кристаллографическим направлением (100) и удельным сопротивлением 1-10 Ом\*см. С целью определения влияния начальной поверхностной геометрии на свойства конечных

структур были использованы кремниевые пластины с полированной и шлифованной поверхностью. В качестве металла-катализатора были использованы частицы серебра, которые удалялись после окончания формирования слоя КНН с помощью концентрированной азотной кислоты. МСХТ проводилось при комнатной температуре в растворе на основе HF и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Длительность травления составила 15 минут, толщина слоя КНН – 5 мкм.

Легирование КНН проводилось методом термодиффузии при температуре от 900<sup>0</sup>С – 980<sup>0</sup> С в течение 15-40 минут. В качестве источника примесных атомов использовался жидкий диффузат на основе Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> [20].

В представленном исследовании для оценки глубины и концентрации легирующей примеси фосфора в глубину опытных образцов КНН был использован метод вторичной ионной масс спектроскопии - ВИМС (Secondary ion mass spectroscopy – SIMS). ВИМС является одним из физических методов исследования поверхности твердых тел [21]. Его принципиальная схема представлена на рисунке 1.

Анализ образца проводится в условиях высокого вакуума. Образец бомбардируется пучком первичных ионов с энергией 0.1 - 100 кэВ. Сталкиваясь с поверхностью, первичные ионы выбивают вторичные частицы, часть из которых, обычно менее 5%, покидают поверхность в ионизированном состоянии. Эти ионы фокусируются и попадают в масс-анализатор, где они разделяются в соответствии с отношением их массы к заряду. Далее они попадают на детектор, который фиксирует интенсивность тока вторичных ионов и передает информацию на ЭВМ [22].

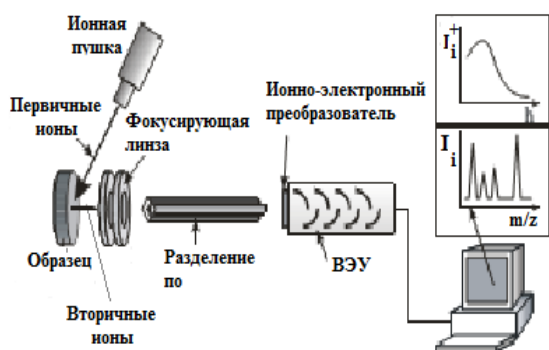


Рисунок 1 - Принципиальная схема ВИМС [20]

ВИМС обладает рядом уникальных возможностей:

1. Анализ можно подвергать любые твердые вещества без какой-либо специальной подготовки (металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики).
2. Регистрируются все элементы от водорода до трансурановых.
3. Идентификация изотопов не требует дополнительных усилий.
4. Чувствительность анализа на современных приборах составляет по концентрации  $\sim 10^{12} - 10^{16}$  атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$  ( $\sim 10^{-4} - 10^{-7}\%$ ), по расходу вещества  $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$  г ( $\sim 10^{-6}$  монослоя).
5. Возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине – порядка 30-100 Å.
6. Идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

Спектры вторичной ионной масс спектроскопии снимались на установке Hiden Analytical в Лейбниц институте фотонных технологий, г. Йена, Германия. Измерения проводились при бомбардировке поверхности нанонитей ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией 0,7 кэВ. Оценочная глубина проникновения ионного пучка составила около 10 мкм.

### Результаты и обсуждение

На рисунках 2 и 3 показаны результаты ВИМС измерений образцов кремниевых нанонитей, выращенных на поверхностях монокристаллических шлифованной и полированной кремниевых подложках р-типа соответственно.

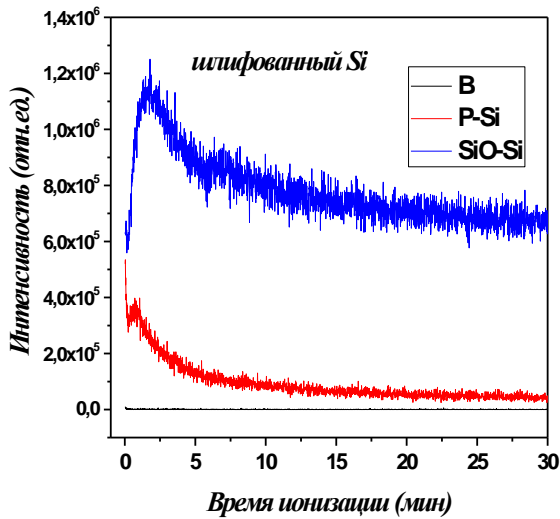


Рисунок 2 – Спектры ВИМС образца кремниевых нанонитей, полученных на поверхности шлифованной монокристаллической кремниевой пластины, легированных при 900<sup>0</sup>С, в течение 40 минут

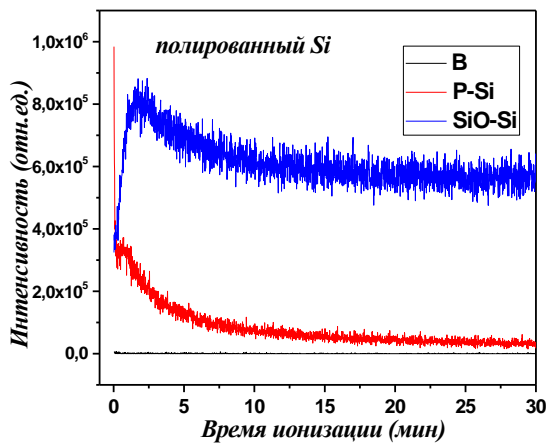


Рисунок 3 – Спектр ВИМС образца кремниевых нанонитей, полученных на поверхности полированной монокристаллической кремниевой пластины, легированных при 900<sup>0</sup>С, в течение 40 минут

Из динамических профилей глубины видно, что максимальная интенсивность обнаружения соединений P-Si приходится на первые 1,5 - 2 минуты экспозиции образца, и затем выходит на постоянное значение насыщения. Профиль глубины для примеси атомов бора В по сравнению с профилями соединений фосфора P-Si и SiO-Si почти не проявляется, что говорит о том, что содержание атомов В в кремниевых нанонитях ничтожно мало. Качественно динамические профили ВИМС кремниевых нанонитей

полученных на полированной и шлифованной кремниевых поверхностях имеют схожий вид.

На рисунке 4 показаны динамические профили P-Si соединений, выделенные из спектров ВИМС кремниевых нанонитей, выращенных на шлифованной и полированной поверхностях.

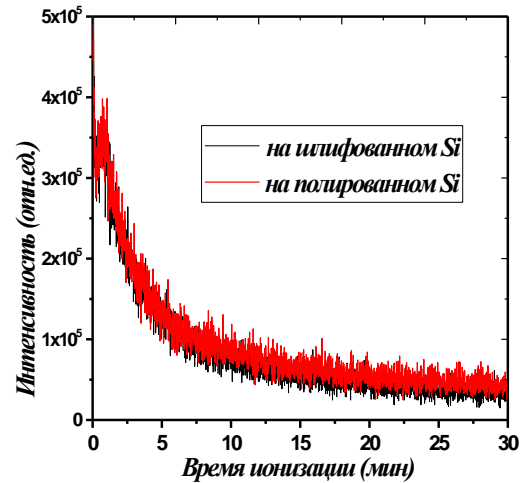


Рисунок 4 – Динамические профили ВИМС распределения соединений P-Si в образцах кремниевых нанонитей, полученных на поверхности полированной и шлифованной кремниевых пластин, легированных при 900<sup>0</sup>С, в течение 40 минут

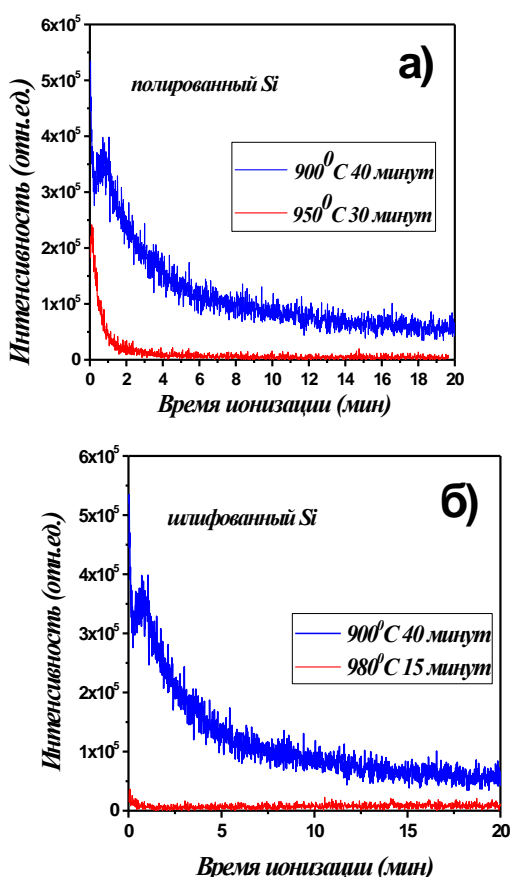
Для оценки глубины диффузии атомов Р в слой нанонитей и объемного кремния экспериментально было определено время прохождения ионного пучка через наноструктур, которое составило 5 минут.

Из рисунка видно, что максимальная концентрация атомов фосфора для кремниевых нанонитей, сформированных на поверхности как шлифованной, так и полированной поверхностей, локализована преимущественно в наноструктурированном слое, а в слой объемного кремния диффундирует очень малое количество.

Таким образом оценочная скорость сканирования ВИМС для данных образцов составляет около 17 нм/сек, следовательно оценочная глубина залегания р-n-перехода для данных образцов составляет около 1300нм.

Также с целью исследования влияния режимов термодиффузии на профили залегания были исследованы образцы кремниевых нанонитей пролегированные при температуре 950<sup>0</sup>С в течение 30 минут и при температуре 980<sup>0</sup>С в течение 15 минут.

На рисунке 5 показаны сравнительные динамические профили ВИМС распределения соединений P-Si по глубине образцов с кремниевыми нанонитями, полученных на поверхности шлифованной и полированной подложек при разных режимах термодиффузии. Видно, что эффективность диффузии снижается с ростом температуры.



а) полированная б) шлифованная кремниевые пластины

Рисунок 5 – Динамические профили глубины ВИМС распределения соединений P-Si в образцах кремниевых нанонитей, полученных на поверхности полированной и шлифованной кремниевых пластин, при разных режимах легирования

### Заключение

В результате анализа данных ВИМС динамического профиля глубины для

примеси атомов бора по сравнению с профилями соединений P-Si и SiO-Si почти не проявляется, что говорит о том, что содержание атомов В в кремниевых нанонитях ничтожно мало и наблюдается диффузия атомов фосфора в КНН. Из динамических профилей глубины также видно, что максимальная интенсивность обнаружения соединений P-Si приходится на первые 1,5 - 2 минуты экспозиции образца, и затем выходит на постоянное значение насыщения. Наиболее удачным в данной серии экспериментов режимом термодиффузии является режим легирования при температуре 900<sup>0</sup>С в течение 40 минут для подложек с обоим типом обработки поверхности. С повышением температуры и сокращением времени отжига диффузионная длина уменьшается.

### Список литературы

- 1 Gaffet E. Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development, Comptes Rendus Physique.- 2011 - V. 12, P. 648-658.
- 2 Clements J.T. Silicon microelectronics technology.//Bell Labs Technical Journal. – 1997 - V. 2(4), P. 76-102.
- 3 Yates J. T. JR. A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics.//Science.- 1998 - V. 279 (5349), P. 335-336.
- 4 Hall R.N. Silicon photovoltaic cells.//Solid-State Electronics. - 1987 - V. 24(7), P. 595-616.
- 5 Gabrielli L.H., Cardenas J., Poitras C. B., Lipson M. Silicon nanostructure cloak operating at optical frequencies.//Nature Photonics.- 2009 - V. 3, P. 461-463.
- 6 Cao L., Fan P., Barnard E.S., Brown A.M., Brongersma M.L. Tuning the Color of Silicon Nanostructures.//Nanoletters.- 2010 - V. 10(9), P. 2649-2654.
- 7 Amato G., Delerue C., Von Bardeleben H.B. Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures. CRC Press. ISBN: 9056996045, 9789056996048. -1998 - 644 p.
- 8 Huang Zh., Geyer N., Werner P., De Boor J., Gosele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review.//Advanced Materials.- 2011 - V. 23 (2), P. 285-308.
- 9 Priolo F., Gregorkiewicz T., Galli M., Krauss T.F. Silicon nanostructures for photonics and

- photovoltaics//Nature Nanotechnology.- 2014 - V. 9, P.19-32.
- 10 Oh J., Yuan H.-C., Branz H.M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures//Nature Nanotechnology. – 2012 - V.7, P.743-748.
- 11 Osminkina L.A. et all. Nanoparticles prepared from porous silicon nanowires for bio-imaging and sonodynamic therapy//Nanoscale Research Letters.- 2014 - V.9., P. 463.
- 12 Mussabek G.K., Timoshenko V.Yu., Dikhanbayev K.K., Dzhunusbekov A.S., Taurbayev T.I., Nikulin V.E., Taurbayev Ye.T. Antireflections coatings for silicon solar cells formed by wet chemistry methods // KazNU Bulletin, physics series. - 2013. - No (45). - P.14-19.
- 13 Ronning C., Borschel C., Geburt S., Niepelt R. Ion beam doping of semiconductor nanowires//Materials Science and Engineering: R: Reports.- 2010- V.70, P. 30-43.
- 14 Wallentin J., Borgstrom M. Doping of semiconductor nanowires//Journal of Materials Research. -2011- V.26 (17), P. 2142-2156.
- 15 Dayeh S.A., Chen R., Ro Y. G., Sim J. Progress in doping semiconductor nanowires during growth//Materials Science in Semiconductor Processing.- 2017 - V.62, P. 135-155.
- 16 Smith P.M., Carey P.G., Sigmon T. W. Excimer laser crystallization and doping of silicon films on plastic substrates//Appl. Phys. Lett. – 1997 - V. 70, P. 342.
- 17 Metzger R.A., Allen F.C. Evaporative anti-mony doping of silicon during molecular beam epitaxial growth//Journal of Applied Physics. – 1984 - V.55, P. 931.
- 18 Pi X. Doping Silicon Nanocrystals with Boron and Phosphorus//Journal of Nanomaterials.- 2012 - V. 2012, P. 912903 - 912912.
- 19 Kramer N.J., Schramke K.S., Kortshagen U.R. Plasmonic Properties of Silicon Nanocrystals Doped with Boron and Phosphorus//Nano Lett.- 2015 - V. 15 (8), P. 5597-5603.
- 20 Kim K.K., Kim H.S., Hwang D.K., Lim J.H., Park S.J. Realization of pp-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant//Appl. Phys. Lett. -2009 - V. 83, P.63.
- 21 Фирменс Л., Венник Дж., Декейсер В. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. - М.: Мир, 1981. - С. 345-464.
- 22 Мак-Хью И.А. Вторично-ионная масс-спектрометрия: В кн. Методы анализа поверхности: Пер. с англ. - М.: Мир. - 1979. - С. 276-342.

Принято в печать 13.10.2017

Г.К. Мусабек<sup>1,2</sup>, К.К. Диханбаев<sup>1,2</sup>, В. А. Сиваков<sup>3</sup>, Д. Ермухамед<sup>1,2</sup>, А.С. Курмаш<sup>1,2</sup>, Т.И. Таурбаев<sup>1</sup>, А.С. Джунусбеков<sup>1</sup>, Ш.Б. Байганатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Лейбниц Институт фотонных технологий, Йена, Германия

[Gauhar.Musabek@kaznu.kz](mailto:Gauhar.Musabek@kaznu.kz)

## ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты исследований кремниевых нанонитей, легированных фосфором методом термодиффузии, с помощью вторичной ионной масс спектроскопии. Кремниевые нанонити были выращены на поверхности монокристаллических кремниевых пластин с полированной и шлифованной поверхностью методом металл стимулированного химического травления. Легирования нанонитей атомами фосфора происходило при температурах 900 – 980<sup>0</sup>С в течение 15-40 минут. С помощью вторичной ионной масс спектроскопии исследовано распространение атомов фосфора по глубине нанонитей, рассчитаны динамические профили распределения примеси в образцах, полученных на полированной и шлифованной поверхности кремниевых пластин. В результате анализа динамических профилей вторичной ионной масс спектроскопии для распределения соединений Si-P в образцах легированных кремниевых нанонитей было выявлено, что

максимальная концентрация атомов фосфора в таких образцах локализована преимущественно в наноструктурированном слое, а в слой объемного кремния диффундирует очень малое количество. Оценочная глубина залегания легирующей примеси в кремниевые нанонити составляет около 1300 нм.

**Ключевые слова.** кремниевые нанонити, легирование фосфором, термодиффузия, вторичная ионная масс спектроскопия.

**Г.К. Мусабек**<sup>1,2</sup>, **К.К. Диханбаев**<sup>1,2</sup>, **В. А. Сиваков**<sup>3</sup>, **Д. Ермухамед**<sup>1,2</sup>, **А.С. Курмаш**<sup>1,2</sup>, **Т.И. Таурбаев**<sup>1</sup>, **А.С. Джунусбеков**<sup>1</sup>, **Ш.Б. Байганатова**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,*

<sup>2</sup>*Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық лабораториясы, Алматы, Қазақстан,*

<sup>3</sup>*Лейбниц Фотондық технологиялар институты, Йена, Германия,*

*Gauhar.Musabek@kaznu.kz*

## **ФОСФОРМЕН ЛЕГИРЛЕНГЕН КРЕМНИЙ НАНОТАЛШЫҚТАРЫНЫҢ ЕКІНШІ РЕТТІК ИОНДЫҚ МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ**

**Аннотация.** Берілген жұмыста термодиффузия әдісін қолданып фосфор атомдарымен легирленген кремний наноталшықтарын екінші реттік иондық массспектроскопия әдісімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Кремний наноталшықтары беті жылтыратылған және тегістелген монокристалды кремний пластиналарының бетінде металл енгізілген химиялық жеміру әдісімен қалыптастырылған. Кремний нанокұрылымдарын фосфор атомдарымен легирлеу 900 - 980 °С температурада 15 - 40 минут бойы жүзеге асты. Екінші реттік иондық масс спектроскопиясының көмегімен фосфор атомдарының жылдырлатылған және тегістелген беттерде қалыптысқан наноталшықтардың қалыңдығы бойынша таралуы зерттелініп, үлестірілуінің динамикалық профильдері есептелінген. Екінші реттік иондық масс спектроскопиясының P-Si қосылыстарының үлестірілуінің динамикалық профильдерін талдау нәтижесінде фосфор атомдарының максималді концентрациясы негізінен нанокұрылымды қабатқа енетіні және көлемдік кремнийге аз таралатындығы анықталған. Зерттеулер нәтижесінде берілген кремний наноталшықтары үлгілері үшін легирлеуші компа атомдарының диффузиялық енуінің тереңдігі шамамен 1300 нм тең деп бағаланған.

**Түйін сөздер.** Кремний наноталшықтары, фосфордың диффузиясы, термодиффузия, екінші реттік иондық масс спектроскопиясы.

**G.K. Mussabek**<sup>1,2</sup>, **K.K. Dikhanbayev**<sup>1,2</sup>, **V.A. Sivakov**<sup>3</sup>, **D. Yermukhamed**<sup>1,2</sup>, **A.S. Kurmash**<sup>1,2</sup>, **T.I. Taurbayev**<sup>1</sup>, **A.S. Dzhunusbekov**<sup>1</sup>, **Sh.B. Bainatova**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,*

<sup>2</sup>*National nanotechnological laboratory of open type, Almaty, Kazakhstan,*

<sup>3</sup>*Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany,*

*[Gauhar.Musabek@kaznu.kz](mailto:Gauhar.Musabek@kaznu.kz)*

## **SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY OF PHOSPHORUS DOPED SILICON NANOWIRES**

**Abstract.** We present the results of secondary ion mass spectroscopy studies of silicon nanowires doped with phosphorus by thermal diffusion. First, silicon nanowires were grown on the surface of single-crystal silicon wafers with a polished and ground surface using method of metal-assisted chemical etching. Doping of nanowires with phosphorus atoms by thermo diffusion method occurred at temperatures of 900-980 ° C during 15-40 minutes. Secondary ion mass spectroscopy was used to study the distribution of phosphorus atoms over the depth of nanowires, impurity distribution dynamic profiles were calculated for the samples obtained on the polished and ground surfaces of silicon wafers. Analysis of the dynamic profiles of the secondary ion mass spectroscopy for the

distribution of Si-P compounds in samples of doped silicon nanowires revealed that the maximum concentration of phosphorus atoms in such samples is localized predominantly in the nanostructured layer, and a very small amount diffuses into the bulk silicon layer. The estimated depth of occurrence of the dopant in silicon nanowires is about 1300 nm.

**Keywords:** silicon nanowires, phosphorus doping, thermal diffusion, secondary ionic mass spectroscopy.