

## Изменение оптических свойств пористого кремния вследствие термического отжига в вакууме

© В.А. Киселев, С.В. Полисадин, А.В. Постников

Институт микроэлектроники Российской академии наук,  
150007 Ярославль, Россия

(Получена 4 июля 1996 г. Принята к печати 14 ноября 1996 г.)

Определены оптические константы слоев пористого кремния в диапазоне  $600 \div 800$  нм и исследовано влияние на них термического отжига в вакууме. Изменение комплексного показателя преломления связано с десорбцией реагентов и продуктов электрохимической обработки кремния. Установлено, что при нагреве до  $600^\circ\text{C}$  температурный коэффициент изменения отражения слоя пористого кремния на длине волны 633 нм не превышает  $10^{-6}$ .

Существуют две основные модели для объяснения люминесценции простого кремния (ПК). Согласно одной из них, излучение накачки поглощается в объеме ПК, а фотолюминесценция (ФЛ) является следствием излучательной рекомбинации на поверхности [1–3]. Другая модель предполагает, что люминесценция обусловлена присутствием на поверхности ПК соединений типа силосена, возникающих в процессе анодирования кремния [4].

Изучение оптических свойств ПК может дать информацию об электронной структуре и механизмах поглощения света, рекомбинации и послужить лучшему пониманию природы ФЛ. При термическом отжиге образцов ПК с его поверхности происходит десорбция продуктов электрохимической обработки и изменяются его люминесцентные свойства. В настоящей работе исследовано изменение оптических характеристик ПК при термической обработке в вакууме с целью получения информации о природе ФЛ в ПК.

Слои ПК готовились на пластинах кремния марки КДБ-1 (кремний, легированный бором, удельное сопротивление  $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) ориентации (100). Состав электролита: плавиковая кислота (50%-я) и изопропиловый спирт в соотношении 1 : 1. Травление проводилось при плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$  в течение 30 мин. После анодирования образцы промывались в деионизованной воде и высушивались на воздухе. Для удаления пленки, образующейся при анодировании [4,5], и приготовления разнотолщинных образцов слой ПК обрабатывался в КОН.

Термический отжиг ПК проводился в вакуумной камере с остаточным давлением  $10^{-6}$  Тор. Температура нагревателя, на котором крепился исследуемый образец, повышалась ступенчато с шагом  $10 \div 20 \text{ K}$  и каждый раз выдерживалась  $10 \div 15$  мин. При быстром нагреве пластины со слоем ПК происходило отслаивание ПК от подложки, растрескивание вдоль изотермических линий, что свидетельствует о значительном механическом напряжении в слое ПК [6]. Максимальная температура нагрева составляла  $600^\circ\text{C}$ . Таким образом были приготовлены слои ПК, однократно нагретые и подвергнутые циклу нагрев–остывание несколько раз. Термоциклическая обработка повторялась до тех пор, пока зависимость коэффициента отражения от температуры, измеренная на

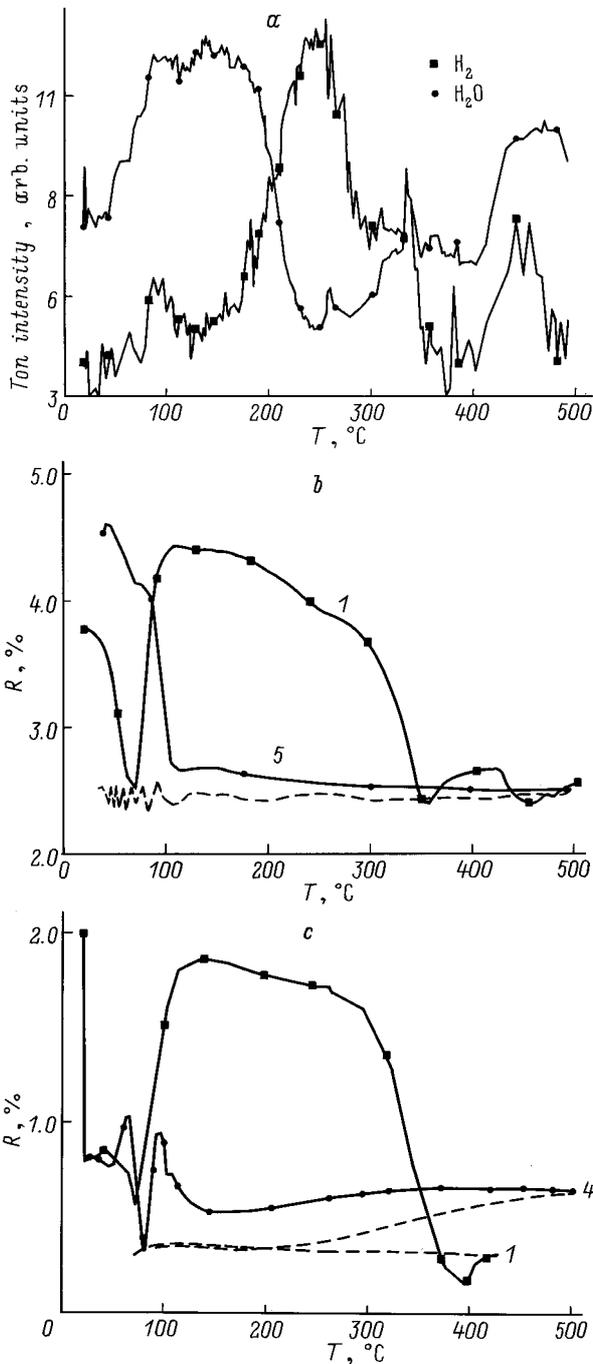
длине волны излучения He–Ne-лазера  $\lambda = 633 \text{ нм}$  при угле падения  $15^\circ$ , не начинала повторяться. Спектры отражения (в интервале  $400 \div 800 \text{ нм}$ ), спектры люминесценции и инфракрасные (ИК) спектры пропускания ( $500 \div 5000 \text{ см}^{-1}$ ) были сняты для исходных образцов и для слоев ПК, подвергшихся термообработке.

Установлено, что даже после однократного нагрева до  $500^\circ\text{C}$  ПК полностью теряет способность люминесцировать.

Для исходных образцов ПК были сняты также масс-спектры термодесорбции. На рис. 1, *a* приведены зависимости количества десорбируемых частиц от температуры ( $T$ ) для двух наиболее интенсивных компонент с массовыми числами 2 и 18, ассоциируемых с  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Изменения коэффициента отражения ( $R$ ) на длине волны  $\lambda = 633 \text{ нм}$  при нагреве образца толщиной  $h = 8 \text{ мкм}$  для 1-го и 5-го циклов приведены на рисунке 1, *b*. Из сравнения рисунков 1, *a* и 1, *b* видно, что изменение коэффициента отражения можно связать с десорбцией газов с поверхности ПК. Для образца толщиной  $h = 3 \text{ мкм}$  потребовалось 3 цикла термообработки, прежде чем результаты измерения отражения стали повторяться в каждом цикле (рис. 1, *c*). Из рис. 1, *c* видно, что для тонкого образца еще чувствуется влияние подложки, поскольку кривую изменения коэффициента отражения можно аппроксимировать прямой, описывающей температурную зависимость коэффициента отражения от чистой поверхности кремния. Таким образом, данные проведенных экспериментов свидетельствуют в пользу того, что ответственными за изменение коэффициентов отражения ПК при нагреве до  $600^\circ\text{C}$  являются механизмы сорбции–десорбции газов поверхностью ПК.

Обращает на себя внимание также то обстоятельство, что для достаточно толстых образцов, толщиной  $h > 5 \text{ мкм}$ , отсутствует зависимость коэффициента отражения от температуры.

Спектры отражения до и после отжига приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Результатом термообработки является повышение коэффициента отражения поверхности ПК в области  $400 \div 550 \text{ нм}$  (рис. 3), что может быть связано с образованием оборванных связей и сужением запрещенной зоны или появлением в ней дополнительных уровней или зон вследствие потери водорода [7,8].



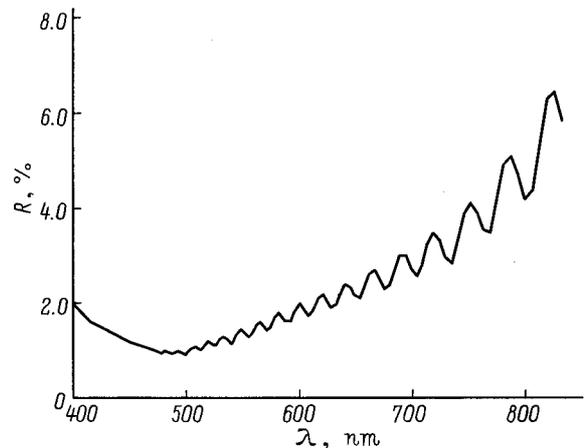
**Рис. 1.** *a* — зависимость интенсивности термодесорбции  $H_2$  и  $H_2O$  от температуры  $T$ . *b* — зависимость коэффициента отражения  $R$  слоя ПК толщиной  $h = 8 \mu\text{м}$  от температуры  $T$  при нагреве (сплошная линия) и охлаждении (штриховая) в 1-м (1) и 5-м (5) циклах термообработки. *c* — зависимости коэффициента отражения  $R$  слоя ПК толщиной  $h = 3 \mu\text{м}$  от температуры  $T$  при нагреве (сплошная линия) и охлаждении (штриховая) в 1-м (1) и 4-м (4) циклах термообработки.

Для расчета оптических констант слоев ПК измерения спектров отражения проводились для двух состояний поляризации падающего света  $S$  и  $P$ . Было учтено, что для длин волн  $600 \div 800 \text{ нм}$  мнимая часть комплексного

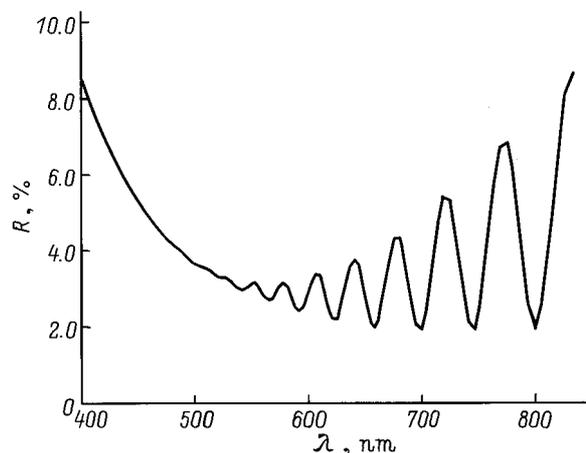
показателя преломления  $\kappa \ll 1$  и ее вклад в коэффициент отражения незначителен. Это позволило с помощью процедуры подгонки рассчитать комплексный показатель преломления  $n + i\kappa$  и толщину  $h$  пленки ПК. Грубая оценка толщины слоя была сделана из микроскопических измерений по сколу образца.

Процедура подгонки параметров  $n$ ,  $\kappa$ ,  $h$  заключалась в следующем:

- 1) в диапазоне длин волн  $600 \div 800 \text{ нм}$  зависимости  $n$  и  $\kappa$  от  $\lambda$  аппроксимировались прямыми, так что  $n = a + b\lambda$  и  $\kappa = c + d\lambda$ ;
- 2) полагая толщину  $h$  достаточно большой для исключения влияния интерференции, подбирали  $a$  и  $b$  такими, чтобы расчетная прямая коэффициента отражения являлась средней линией экспериментально регистрируемого спектра отражения;
- 3) подбирались  $c$ ,  $d$  и  $h$  таким образом, чтобы в расчетной кривой амплитуда колебаний коэффициента отражения соответствовала экспериментальной;
- 4) изменением  $h$  в небольших пределах (десятки нанометров) достигалось совпадение расчетной и экспериментальной кривых по фазе.



**Рис. 2.** Спектр отражения ПК, исходный образец.



**Рис. 3.** Спектр отражения ПК, термоделированный образец.

Оптические константы и толщины исходного и отожженного слоев ПК

ПК	$n$		$\varkappa$		$h$ мкм	
	$\lambda = 600$ нм	$\lambda = 800$ нм	$\lambda = 600$ нм	$\lambda = 800$ нм	расчет	микроскопические измерения
Исходный образец	1.25	1.58	0.017	0.013	14.475	7.5
Термоциклированный образец	1.3	1.6	0.026	0.015	7.825	7.5

Расчет коэффициента отражения слоя ПК проводился по формулам Френеля для поглощающей пленки на поглощающей подложке [9]. Действительная часть показателя преломления кремния определялась по измерениям спектров отражения для исходной пластины, а спектральная зависимость мнимой части взята из литературы [10]. Результаты расчетов приведены в таблице.

Вся процедура восстановления параметров  $n$ ,  $\varkappa$ ,  $h$  из измерения спектров отражения была опробована для слоя  $\text{SiO}_2$  на кремнии и показала хорошее совпадение восстановленных и известных из независимых измерений величин  $n$  и  $h$ .

Для образцов ПК, не подвергшихся термообработке, рассчитанная толщина слоя оказалась в  $2 \div 2.5$  раза больше, чем определенная из микроскопических измерений. Для термоциклированных образцов толщина слоя, определенная в процедуре подгонки, совпадала с измерениями по сколу. Из предыдущих исследований ПК [11,12] известно, что слой ПК структурно однороден по толщине, а граница раздела пленка–подложка — резкая. В экспериментах по оксидированию ПК [13] выяснено, что уплотнение, усадка начинаются при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ . Исходя из этих данных различие между вычисленной и измеренной толщинами пленки можно объяснить значительной оптической неоднородностью слоя ПК по глубине, т. е. тем, что в порах находятся химически адсорбированные реагенты и продукты электрохимической обработки кремния.

Из таблицы видно, что значения  $\varkappa$  для исходного и отожженного образцов близки, однако вследствие завышенного расчетного значения толщины слоя ПК, для обеспечения такого же по величине затухания амплитуды интерференционных максимумов и минимумов в спектре отражения, значение  $\varkappa$  должно быть увеличено во столько же раз, во сколько завышено  $h$ . В связи с оптической неоднородностью по толщине исходных слоев ПК найденные для них значения  $\varkappa$  носят приближенный характер.

Таким образом, было исследовано влияние термического отжига в вакууме на оптические свойства ПК. Было обнаружено, что химически адсорбированные продукты электрохимической обработки кремния значительно изменяют электронные состояния в слое. Это проявляется в том, что для исходных образцов оптическая толщина слоя  $nh$  значительно, в  $2.0 \div 2.5$  раза, превышает оптическую толщину термоциклированного образца. Мнимая часть комплексного коэффициента преломления для длин волн  $600 \div 800$  нм уменьшается вследствие отжига. Такие изменения оптических констант могут повлиять на вероятность процессов поверхностной рекомбинации но-

сителей и тем самым вызвать гашение люминесценции. Установлено также, что температурный коэффициент отражения ПК по крайней мере значительно ниже, чем у исходных пластин кремния, и не превышает  $10^{-6}$ .

## Список литературы

- [1] G.G. Qin, I.Q. Jia. Sol. St. Commun., **86**, 559 (1993).
- [2] J. Kanemitsu, H. Uto, J. Masumoto. Phys. Rev. B, **48**, 2827 (1993).
- [3] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nicolov, V. Gavrilenko. Mater. Res. Soc. Symp., **283**, 197 (1993).
- [4] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitchwerdt, P. Deak, M. Cardona. Phys. Rev. B, **48**, 8172 (1993).
- [5] V.A. Kisilev, A.A. Chrebtugov, A.B. Churilov. SPIE Proc. Int. Conf. Microelectronics-92 (Warsaw, Poland, 1992) v. 1783, p. 378.
- [6] V. Lehmann, U. Gosele. Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991).
- [7] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, S. Matsui. Appl. Phys. Lett., **61**, 940 (1992).
- [8] Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. Поверхность, вып. 2, 32 (1996).
- [9] В.К. Громов. Введение в эллипсометрию (Л., Изд-во ЛГУ, 1986).
- [10] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках, (М., Наука, 1973).
- [11] M.I.J. Beale. J. Cryst. Growth, **73**, 622 (1985).
- [12] В.А. Лабунов, В.П. Бондаренко, Л.К. Глиненко, И.Н. Басманов. Микроэлектроника, **12**, 11 (1983).
- [13] J.J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil. J. Appl. Phys. **62**, 1042 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

## The change of porous silicon optical constants due to thermal annealing in vacuum

V.A. Kisilev, S.V. Polissadin, A.V. Postnikov

Institute for Microelectronics,  
Russian Academy of Sciences,  
150007 Yaroslavl, Russia

**Abstract** Optical constants of porous silicon have been determined in the range of  $600 \div 800$  nm; the thermal annealing influence on optical properties has been studied. The change in the complex refractive index is connected with desorption of reagents and products of the electrochemical treatment. It was found that below  $600^\circ\text{C}$  the temperature coefficient of reflectivity does not exceed  $10^{-6}$ .