

Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система

© Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 1998 г. Принята к печати 27 апреля 1998 г.)

На примере системы пористый кремний (*por*-Si)–кремний (Si) показана возможность эффективного неразрушающего исследования морфологии границы раздела полупроводниковых слоистых систем, а также состава многокомпонентных слоев методами эллипсометрии и резерфордовского обратного рассеяния. Обоиими методами определен процентный состав основных компонентов *por*-Si: кристаллического кремния, оксида кремния и пустот (пористость). Показано, что *por*-Si, полученный импульсным анодированием, содержит значительное количество оксида кремния. Показано также, что спектральная эллипсометрия позволяет определить удельное соотношение отдельных слоев или компонент многослойных и многокомпонентных систем (при знании спектральной дисперсии оптических констант этих компонент).

Введение

В последние годы значительное число исследований посвящено многокомпонентным системам, содержащим квантово-размерные частицы. Такие системы могут рассматриваться как новый класс полупроводниковых материалов, свойства которых весьма отличаются от свойств исходных компонентов. Среди материалов этого вида — кластеры Ge и Si, внедренные в матрицу SiO₂ [1,2], металлические оксиды [3] и сверхпроводящие керамики [4], внедренные в фуллерены.

Классическим примером многокомпонентной квантово-размерной системы является пористый кремний (*por*-Si). В идеальном случае *por*-Si содержит кремниевые микрокристаллиты и поры. В зависимости от методики изготовления он может содержать также включения аморфного кремния, кремниевых оксидов и даже кремнийорганических соединений в результате обработки в органических смесях.

Цель данной работы — изучение состава слоев и пористости *por*-Si. При этом использовалось сочетание неразрушающих методов спектроскопической эллипсометрии, резерфордовского обратного рассеяния (Rutherford Back-Scattering — RBS) и рентгеновского излучения при возбуждении протонами (Proton-Induced X-ray Emission — PIXE).

Эксперимент

Использовался кремний *p*-типа проводимости, легированный бором, с удельным сопротивлением 2 Ом·см, ориентации $\langle 100 \rangle$. Анодирование производилось в этанольном растворе HF (1:1). Применялся импульсный электролиз с подсветкой (освещенность ~ 40 мВт/см²), длительность прямоугольных импульсов напряжения составляла $\tau = 0.1 \div 10$ мс, частота повторения $f = 5 \div 100$ Гц. Плотность тока в импульсе $j = 10 \div 50$ мА/см² (заряд $Q = 1 \div 10$ Кл/см²). Слои имели плотную глянцевую поверхность.

Измерения толщины и оптических констант n и k проводились на эллипсометре ЛЭФ-3М в диапазоне углов падения $50 \div 70^\circ$. Использование He–Ne-, He–Cd- и аргонового лазеров в качестве источников излучения позволило исследовать оптические характеристики *por*-Si в интервале энергий фотонов $h\nu = 1.96 \div 2.801$ эВ. Измеренные значения комплексного коэффициента отражения структуры пересчитывались в толщины и комплексные показатели преломления материала с использованием стандартных формул [5]. Для прозрачной пленки периодичность эллипсометрических данных от толщины сделала необходимой предварительную оценку толщины пленки путем использования интерферометрических измерений на микроскопе МИИ-4.

Состав и толщина слоев исследовались также методами RBS и PIXE [6].

Результаты и обсуждение

Методом спектральной эллипсометрии определялись показатель преломления n и коэффициент экстинкции k . Значения коэффициента экстинкции k во всем измеренном спектральном диапазоне и на всех толщинах не превышают 0.01. Поскольку на исследованных слоях $n \gg k$, вещественная часть эффективной диэлектрической проницаемости этих слоев определяется только показателем преломления: $\varepsilon = n^2 - k^2 \simeq n^2$. Поэтому основная и наиболее существенная информация о слоях может быть получена из анализа измерений показателя преломления n .

На рис. 1 показана спектральная зависимость показателя преломления одного из образцов пористого кремния, полученного импульсным анодированием ($j = 40$ мА/см², $\tau = 5$ мс, $f = 5$ Гц, $Q = 2.3$ Кл). При оценке относительного содержания компонентов в слое *por*-Si использовалась теория эффективной среды Бруггемана [7]. Связь между эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} многокомпонентной системы, получаемой экспериментально, и диэлектрическими

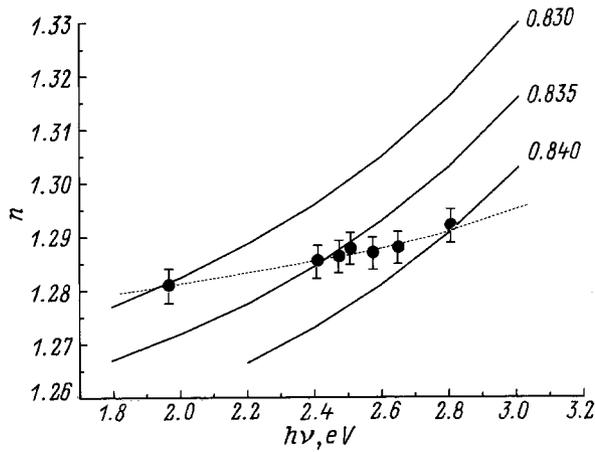


Рис. 1. Спектральные зависимости показателя преломления n *por*-Si: точки — эксперимент; сплошные линии — расчет в двухкомпонентной модели кремний + пустота, относительная доля пустоты указана.

проницаемостями (ϵ_i) и относительным содержанием (f_i) отдельных компонентов определяется следующими уравнениями, обобщенными на случай i компонентов:

$$\sum_i f_i(\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}})/(\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}) = 0,$$

$$\sum_i f_i = 1.$$

Предполагалось, что диэлектрическая проницаемость кремниевых микрокристаллитов ϵ_1 совпадает с диэлектрической проницаемостью объемного кремния. В случае двух компонентов, кремния и пустоты, спектральные зависимости коэффициента преломления даются на рис. 1 как сплошные линии для относительного содержания пустоты 0.830, 0.835 и 0.840. Мы предположили, что несовпадение экспериментальных точек с наклоном расчетных кривых объясняется отклонением реальной структуры от двухкомпонентной модели из-за присутствия оксида. Поскольку дисперсия оксида в видимом диапазоне спектра незначительна, а пустота не имеет дисперсии вообще, кремний — единственный компонент, определяющий наклон экспериментальной кривой на рис. 1.

Использование известных данных для оптических констант кристаллического кремния *c*-Si [8] и SiO₂ позволило оценить содержание каждого компонента системы в рамках трехкомпонентной модели эффективной среды Бруггеманна и получить следующие результаты в предположении сферической формы компонентов: пористость — 54.8%, содержание *c*-Si — 6.4%, и содержание SiO₂ — 38.8%.

Прямая оценка атомного состава слоя *por*-Si была сделана при помощи данных RBS, дающих распределение по энергиям протонов, отраженных от образца (рис. 2). По этим данным может быть рассчитана [9] толщина

пленки D в единицах числа условных атомов (усл. ат.) Si _{x} O_{1- x} на см². Мы получили $D = 2.750 \cdot 10^{18}$ усл. ат./см². Соотношение атомов Si:O = 0.37:0.63, что соответствует составу SiO_{1.7}. Эти результаты подтверждены PIXE-измерениями, показывающими относительные интенсивности линий O и Si. PIXE-измерения в случайных и каналирующих направлениях (рис. 3) показывают, что каналирование наблюдается только для кремния, но не для кислорода, уменьшая сигнал на ~12%, что свидетельствует о наличии кристаллической фазы (*c*-Si) в пористом слое. В кристаллическом кремнии, как известно, отношение сигналов PIXE в случайных и каналирующих направлениях равно 0.03 ÷ 0.05; исходя из этого мы оцениваем содержание *c*-Si в слое как 14.2%.

Полученное отношение кремний/кислород соответствует составу слоя Si:O=1:1.7. Поскольку содержание *c*-Si — 14.2%, доля кремния, связанного с кислородом, составляет 85.8%. Очевидно, что отношение 0.858:1.7 точно соответствует составу диоксида кремния. Это позволяет рассматривать пористый слой как систему из

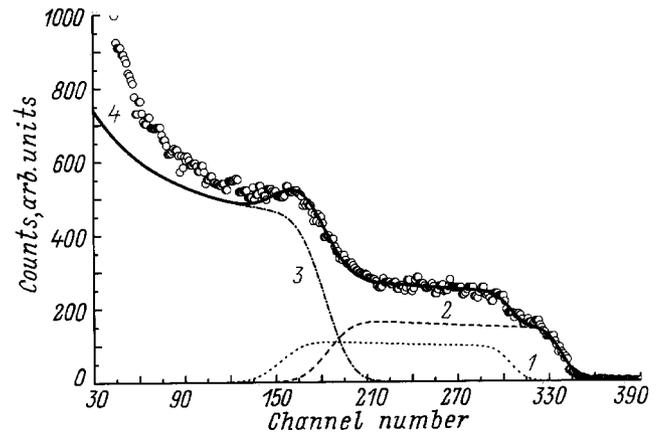


Рис. 2. RBS-спектр слоя *por*-Si толщиной 8000 Å на подложке из *c*-Si. Точки — эксперимент, кривые — модельные спектры: 1, 2 — парциальные спектры кислорода и кремния для пористой структуры, 3 — парциальный спектр кремния подложки, 4 — суммарный модельный спектр.

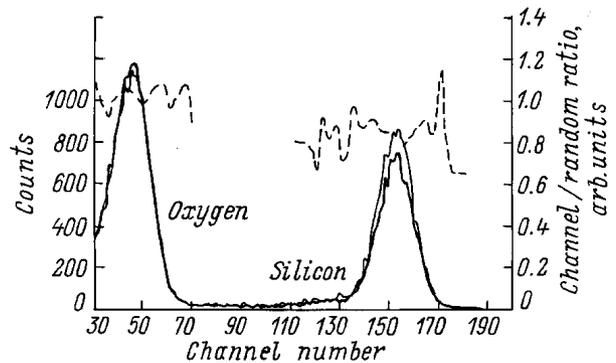


Рис. 3. PIXE-спектры слоя *por*-Si в каналирующем (сплошная толстая линия) и случайном (тонкая линия) направлениях, а также их отношение (штриховая линия).

3 компонента (кремний, диоксид кремния и пустота), пренебрегая другими возможными соединениями кремния с кислородом.

Из полученной толщины пленки D может быть рассчитана ее плотность по следующему уравнению:

$$\rho = DA/d,$$

где A — масса условного атома в граммах, d — толщина слоя в см. Из известной толщины слоя (8000 \AA) мы получаем плотность, равную 1.167 г/см^3 . Поскольку плотность $c\text{-Si}$ равна 2.33 г/см^3 , а SiO_2 — 2.3 г/см^3 , получается, что пористость равна 49.4% , доля $c\text{-Si}$ — 7.2% и SiO_2 — 43.3% .

Таким образом, хорошее совпадение результатов, полученных двумя принципиально различными методами, свидетельствует о новых возможностях применения спектральной эллипсометрии для изучения границ раздела слоистых полупроводниковых систем и правильного выборе концепции при анализе многокомпонентной среды.

В полученном соотношении компонентов в $por\text{-Si}$ обращают на себя внимание две особенности: относительно низкая пористость слоя и высокое содержание оксида в нем. Надо отметить, что вторая особенность не является неожиданной. Объектом исследования данной работы были слои $por\text{-Si}$, полученные импульсным анодированием [10]. Эта методика позволяет получать слои с гладкой блестящей поверхностью, что необходимо для эллипсометрических измерений. Кроме того, спектр фотолюминесценции полученного импульсным анодированием $por\text{-Si}$ характеризуется интенсивной полосой быстрой люминесценции [10], что обычно связывается с наличием значительного количества оксида в слое [11]. Данная работа подтвердила связь между особенностями спектра фотолюминесценции и содержанием оксида в слое $por\text{-Si}$.

Низкие значения пористости слоя объясняются прежде всего учетом оксида в слое, так как при рассмотрении двухкомпонентной системы значения пористости превышают 80% (см. рис. 1). В то же время необходимо отметить, что обычно используемый для определения пористости слоев $por\text{-Si}$ весовой метод дает завышенные значения из-за ошибок при оценке толщины слоя, особенно при наличии так называемого кратера — общего углубления пористого слоя относительно исходной поверхности кремния [12].

Заключение

1. Показано, что спектральная эллипсометрия позволяет определять удельное соотношение отдельных слоев или компонент многослойных и многокомпонентных систем (при знании спектральной дисперсии оптических констант этих компонент).

2. Экспериментально подтверждена связь полосы быстрой фотолюминесценции $por\text{-Si}$ с наличием оксида в слое.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты N 96-02-17903 и N 96-02-17926), INTAS (N 93-3325) и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур".

Список литературы

- [1] K.V. Shcheglov, C.M. Yang, K.J. Vahala, H.A. Atwate. Appl. Phys. Lett., **66**, 745 (1995).
- [2] P. Mutti, G. Ghisloti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett., **66**, 851 (1995).
- [3] D. Wang, J. Zuo, O. Zhang, Y. Luo, Y. Ruan, Z. Wang. J. Appl. Phys., **81**, 1413 (1997).
- [4] S. Sathahiah, R.A. Zagraro, M.T.T. Pacheco, L.S. Grigorian, K. Yakushi. J. Appl. Phys., **81**, 2400 (1997).
- [5] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1983).
- [6] В.В. Афросимов, Г.О. Дзюба, Р.Н. Ильин, М.П. Панов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.А. Ганза. ЖТФ, **66**, вып. 12, 76 (1996).
- [7] D.A.G. Bruggemann. Annalen der Physik, **24**, 636 (1935).
- [8] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Phys. Rev. B, **29**, 985 (1983).
- [9] W.K. Chu, J. Majer, M.-A. Nickolet. *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, N.Y., 1978).
- [10] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. Письма ЖТФ, **22**, 97 (1996).
- [11] D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetskii, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch. Appl. Phys. Lett., **64**, 214 (1994).
- [12] С.Н. Villeneuve, J.E. Peou, C. Levy-Clement, P. Allongue. *Abstracts 191 ECS Meeting* (Montreal, Canada, 1997) **97-1**, p. 182.

Редактор Л.В. Шаронова

Composition and porosity of multicomponent structures: porous silicon as a ternary system

L.V. Belyakov, T.L. Makarova, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, O.M. Sreseli

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Porous silicon on silicon crystalline substrate has been used to study the possibility of an effective nondestructive examination of the interface morphology of semiconductor layered structures as well as that of the composition of multicomponent layers. Two independent techniques were used: the spectral ellipsometry and the Rutherford proton backscattering. Percentage of crystalline silicon, silicon dioxide and voids (porosity) in the porous layer was determined by both methods with good agreement. A considerable amount of silicon dioxide was observed in porous silicon layers prepared by pulse anodization. At given spectral dispersion of optical constants of components, spectral ellipsometry is shown to be a powerful tool of the composition analysis of multicomponent and multilayered systems.