

# Изменение параметров и состава тонких пленок пористого кремния в результате окисления. Эллипсометрические исследования

© Е.В. Астрова<sup>¶</sup>, В.Б. Воронков, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев\*, В.Б. Шуман

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

\* Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова  
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 апреля 1999 г. Принята к печати 15 апреля 1999 г.)

С помощью метода эллипсометрии исследовано изменение оптических характеристик тонких пленок окисленного пористого кремния в зависимости от режима получения и последующей термообработки. Показано, что показатель преломления, оптическая толщина и коэффициент экстинкции пленок пористого кремния монотонно уменьшается по мере увеличения степени окисления кремниевого каркаса, в то время как толщина пленки возрастает. Анализ зависимости толщины пленки от степени окисления показал, что она мало отличается от такой же зависимости для пленки без пор. Состав пленок определялся из величины измеренного показателя преломления на длине волны  $\lambda = 632.8$  нм с помощью зависимостей, рассчитанных на основе трехкомпонентной модели эффективной среды Бруггемана для слоев с разной исходной пористостью.

В последнее время пористый кремний (ПК) стал использоваться для получения на кремнии тонких слоев с наперед заданными оптическими константами (показателем преломления  $n$  и коэффициентом экстинкции  $k$ ) [1,2]. Диапазон применения ПК с разным  $n$  простирается от интерференционных фильтров на основе "сверхрешеток" [3] до волноводов и просветляющих покрытий [1,4,5]. Необходимость стабилизировать оптические параметры пленок ПК и повысить их прозрачность в коротковолновой области видимого света заставляет проводить дополнительную обработку материала, например окисление или нитридизацию [6,7]. При этом исходные величины оптических констант ПК изменяются. Для предсказуемого получения нужных параметров пленки требуется знать зависимость последних от технологического режима получения, т.е. состава ПК — пористости и содержания окисла. Ранее интерес к закономерностям окисления пористого кремния был связан с решением таких практических задач, как изготовление диэлектрической изоляции (SOI-структуры) [8] и стабилизация фото- и электролюминесценции [9,6]. В первом случае ПК следовало целиком превратить в достаточно толстый и плотный окисел, во втором случае преследовалась цель пассивировать поверхность кристаллитов в ПК. Поэтому для получения изоляции использовалось преимущественно высокотемпературное окисление ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), а для пассивации лишь кратковременный импульсный отжиг ( $T = 800 \div 900^\circ\text{C}$ ).

Проследить за изменениями пористости  $p$  и толщины  $d$  тонких ( $d < 1$  мкм) пленок ПК с помощью обычно используемых гравиметрического метода [10] и профилометра [11,12] затруднительно из-за слишком малых изменений веса и толщины образца. Показатель преломления в большинстве работ по ПК находят из измерений отражения [13,2], хотя есть работы, использующие и эллипсометрию, например, [14–16]. При

этом для расчета показателя преломления пленка рассматривается как эффективная двухкомпонентная среда, состоящая из кремния и пор, а для окисленных слоев как трехкомпонентная среда с окислом в качестве третьей компоненты [13,17].

Настоящая работа ставила своей целью исследовать оптические характеристики, пористость и состав тонких пленок пористого кремния на различных стадиях окисления с помощью эллипсометрии. Основное внимание в ней уделено исследованию слоев ПК на поверхности  $n^+$ -кремния, полученных с помощью химического травления (stain-etched films), что обусловлено как возможностью использовать слои в качестве просветляющих покрытий для солнечных элементов [5], так и тем обстоятельством, что окисление таких пленок ранее не исследовалось.

## Эксперимент

Пористые слои изготавливались путем химического либо электрохимического травления монокристаллических пластин кремния  $n^+$ -типа и  $p$ -типа проводимости. Режимы получения слоев указаны в табл. 1. Под номером 1 в таблице приводится серия образцов, режимы изготовления которых различаются только временем травления. Часть исходных пластин кремния была предварительно подвергнута диффузионному легированию фосфором с поверхностной концентрацией  $N_s = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Глубина  $n^+$ -слоя (1.4 мкм) была много больше, чем толщина полученной из него пористой пленки. Химическое травление  $n^+$ -Si в HF с небольшим количеством окислителя  $\text{NaNO}_2$  [18] позволило проводить реакцию без выделения пузырей водорода и получить равномерно окрашенные тонкие пленки, толщина которых определялась длительностью реакции. Процесс химического травления при получении ПК чрезвычайно чувствителен к состоянию поверхности Si и протекает только на гидрофильной поверхности. Чтобы предотвратить загрязнение

<sup>¶</sup> E-mail: east@pop.ioffe.rssi.ru

Таблица 1. Режимы изготовления и исходные параметры пленок ПК

№ образца	Тип кремния	Уровень легирования, см <sup>-3</sup>	Ориентация подложки	Состав электролита	Плотность тока $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Длительность травления $t$ , с	Деполяризация, %**	$F$	$d$ , нм	$n$	$k$	$p$ , %
1*	<i>n</i> -Si(Sb)	$5 \cdot 10^{18}$	(111)	0.01%-ный раствор NaNO <sub>2</sub> в HF	Химическое травление	60 ÷ 300*	2 ÷ 17	3.5 ÷ 90*	57.6 ÷ 86.3*	2.450 ÷ 2.847*	0.010 ÷ 0.015*	46 ÷ 34*
2	<i>n</i> -Si(P)	$2.5 \cdot 10^{17}$	(100)	0.01%-ный раствор NaNO <sub>2</sub> в HF	То же	180	1 ÷ 6	81	97.6	2.344	0.013	50
3	<i>p</i> -Si(B)	$1.5 \cdot 10^{16}$	(100)	HF : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 2 : 1 : 1	2.1	60	1 ÷ 2	48	106.2	2.044	0.006	58
4	<i>p</i> -Si(B)	$4 \cdot 10^{14}$	(100)	HF : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1 : 2	10	25	4 ÷ 22	227	128.7	1.486	0.000	75
5	<i>n</i> -Si(P)	$2 \cdot 10^{20}$	(111)	То же	2	45	2 ÷ 4	29	76.8	1.858	0.003	63

Примечание. \* Приведены значения для серии образцов. \*\* Деполяризация указана для углов падения  $\varphi = 55, 60, 65^\circ$ .

и упростить подготовку пластин перед формированием слоя химического ПК, их подвергали термическому окислению (толщина окисла 0.4 мкм). При погружении в раствор для получения ПК окисел растворялся в нем в течение  $\sim 30$  с, а затем через некоторый промежуток времени начиналось формирование окрашенной пленки.

Следует отметить, что окисление ПК требует определенных предосторожностей, чтобы избежать образования поверхностной корки и укрупнения элементов каркаса [19]. Поэтому окисление обычно проводят в 2 этапа: предварительный — при низкой температуре, когда происходит замена поверхностного слоя водорода пленкой окисла, и окончательный — высокотемпературный этап, направленный на полное окисление Si-каркаса и последующее уплотнение пористого SiO<sub>2</sub>. Образцы серии 1 подвергались первому этапу окисления на воздухе при 300°C или в парах воды (90 ÷ 100°C), второй этап проводился при  $T = 500 \div 700^\circ\text{C}$ . Остальные образцы отжигались в один этап. Образец 2 был разделен на части, имевшие идентичные характеристики исходного ПК, и каждая часть отжигалась в течение 1 ч при определенной температуре в интервале 200 ÷ 800°C.

Для определения параметров слоя использовалась многоугловая эллипсометрия. Исследование пленок ПК с помощью эллипсометрии имеет свои особенности из-за несовершенства границы ПК-подложка и неоднородностей в самой пленке, обусловленных высокой чувствительностью скорости травления к дефектам и флуктуациям уровня легирования подложки. Как следствие, в суммарный отраженный пучок света попадают пучки с разными поляризационными характеристиками, что вызывает определенные трудности уже на стадии измерения и проявляется, например, в виде неполного гашения сигнала в нуль-эллипсометре. Следует отметить, что вопрос деполяризации пучка пленкой ПК в известных нам публикациях никак не обсуждался, что, вероятно, связано с использованием эллипсометров в ненулевом способом регистрации сигнала (например, с вращающимся анализатором). В случае нуль-эллипсометра влияние деполяриционной составляющей (если оно не слишком значительно) скажется, скорее всего, только на

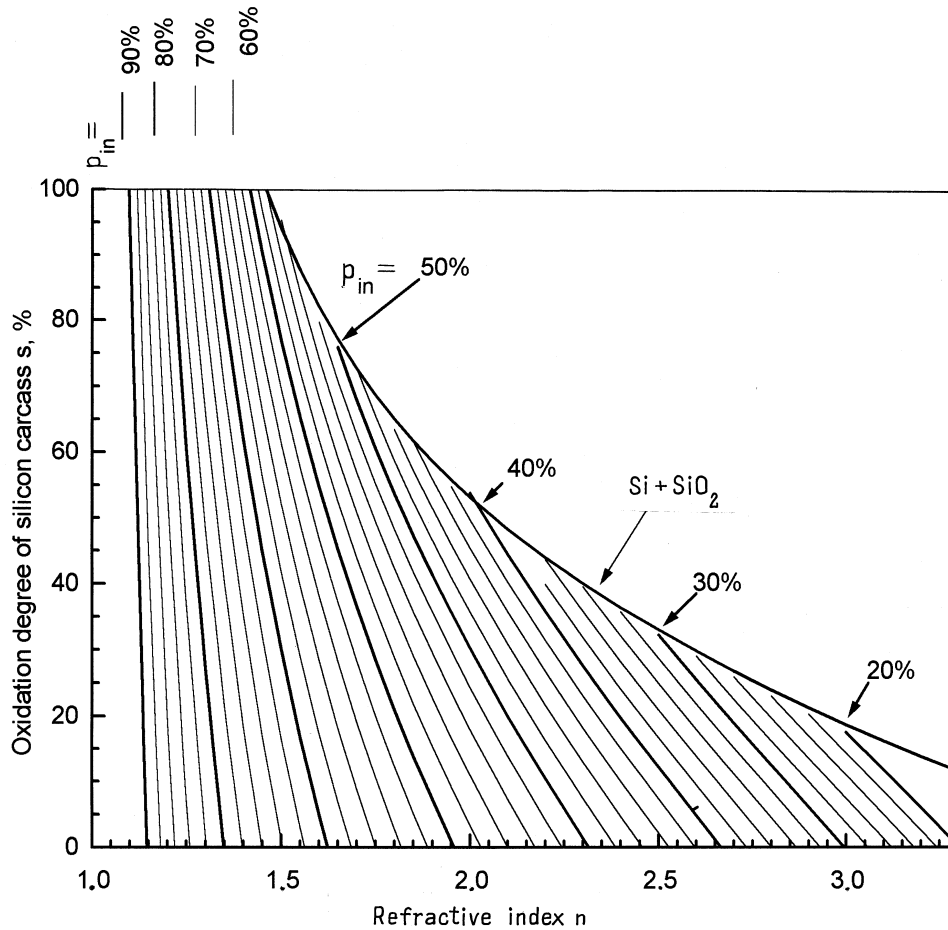
увеличении нескомпенсированной составляющей в минимуме сигнала и, как следствие, на некотором снижении точности определения, а не на самих значениях определяемых эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\psi$  [20]. Необходимо отметить, что оптическое несовершенство пленок ПК может вносить погрешности и в дальнейшем расчеты. Как правило, эти данные и значения функции ошибок  $F$  в эллипсометрических работах по ПК не указываются, за исключением работы [21].

В настоящей работе измерения проводились с помощью нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны  $\lambda = 632.8$  нм). Конфигурация прибора: поляризатор-компенсатор-образец-анализатор-фотоприемник [22]. Метод деполяризации пучка было отклонение сигнала на регистрирующей системе фотоприемника прибора ЛЭФ-3М от нулевого (шумового) значения в % от всей шкалы в режиме максимальной чувствительности. Выбор углов падения пучка света  $\varphi = 55, 60, 65^\circ$  определялся по критерию минимальной деполяризации пучка.

После измерения эллипсометрических параметров для дальнейших расчетов использовалась модель: внешняя среда-однородная изотропная пленка-подложка. Показатель преломления  $n$ , коэффициент экстинкции  $k$  и толщина  $d$  пленки вычислялись путем поиска неизвестных параметров с расчетом функции ошибки  $F$  по методу наименьших квадратов с учетом погрешности параметров [22,23]. Измерение толщины пленок проводилось с ошибкой не более 1 ÷ 2 нм, ошибка определения  $n$  не превышала  $\delta n = 0.002$ , а для значения  $k$  она оказалась более значительной —  $\delta k = 0.004$ . Оптические константы подложки были определены с учетом поверхностной пленки естественного окисла и оказались близки к литературным данным:  $n_{\text{Si}} = 3.862$ ,  $k_{\text{Si}} = 0.023$ .

## Модель эффективной среды

В основе анализа полученных значений оптических констант лежит изотропная модель Бруггемана [24]. Предполагается, что ПК, подвергшийся частичному оки-



**Рис. 1.** Расчетные кривые характеризующие связь между показателем преломления окисленного пористого кремния и степенью окисления кремниевого каркаса.  $\lambda = 632.8$  нм. Кривая Si + SiO<sub>2</sub> соответствует пленке, в которой после окисления не осталось пор.  $p_{in}$  — исходная пористость неокисленной пленки.

слению, состоит из 3 компонент: кремния, двуокиси кремния и пор с показателями преломления  $n_{Si}$ ,  $n_{SiO_2}$  и  $n_v = 1$  соответственно. При расчете зависимости степени окисления и пористости от величины эффективного показателя преломления учитывается, что пленка окисленного ПК не есть произвольная смесь трех компонент, а содержание каждой из них изменяется в процессе окисления за счет другой. В области длин волн, где  $k$  мало, выполняется условие  $\text{Re}(N^2) = \text{Re}[(n + ik)^2] \simeq n^2$ , где  $N$  — комплексный показатель преломления. Пусть объемная доля кремния в исходной неокисленной пленке  $f = 1 - p_{in}$ , где  $p_{in}$  — величина исходной пористости. В результате окисления часть кремния  $x$  превратилась в SiO<sub>2</sub>. Тогда новый состав ПК таков:

$$\text{объемная доля кремния} \quad f - x, \quad (1)$$

$$\text{объемная доля SiO}_2 \quad g = 2.27x, \quad (2)$$

$$\text{пористость} \quad p = 1 - f - 1.27x. \quad (3)$$

Соединение кремния с кислородом приводит к увеличению объема, занимаемого твердым каркасом пленки, т.е. уменьшению ее пористости. Из отношения между грамм-атомным весом Si (28 г) и его плотностью

(2.33 г/см<sup>3</sup>) следует, что объем, занимаемый 1 грамм-атомом Si, составляет  $v_{Si} = 28/2.33 = 12.02$  см<sup>3</sup>, а одной грамм-молекулой двуокиси кремния, с учетом грамм-молекулярного веса 60 г и плотности 2.20 г/см<sup>3</sup>,  $v_{SiO_2} = 60/2.20 = 27.27$  см<sup>3</sup>, т.е. окисление каждого атома Si приводит к увеличению объема связанной с ним твердой фазы в 2.27 раза.

Уравнение Бругемана можно записать как

$$F(f - x) + G2.27x + V(1 - f - 1.27x) = 0, \quad (4)$$

где

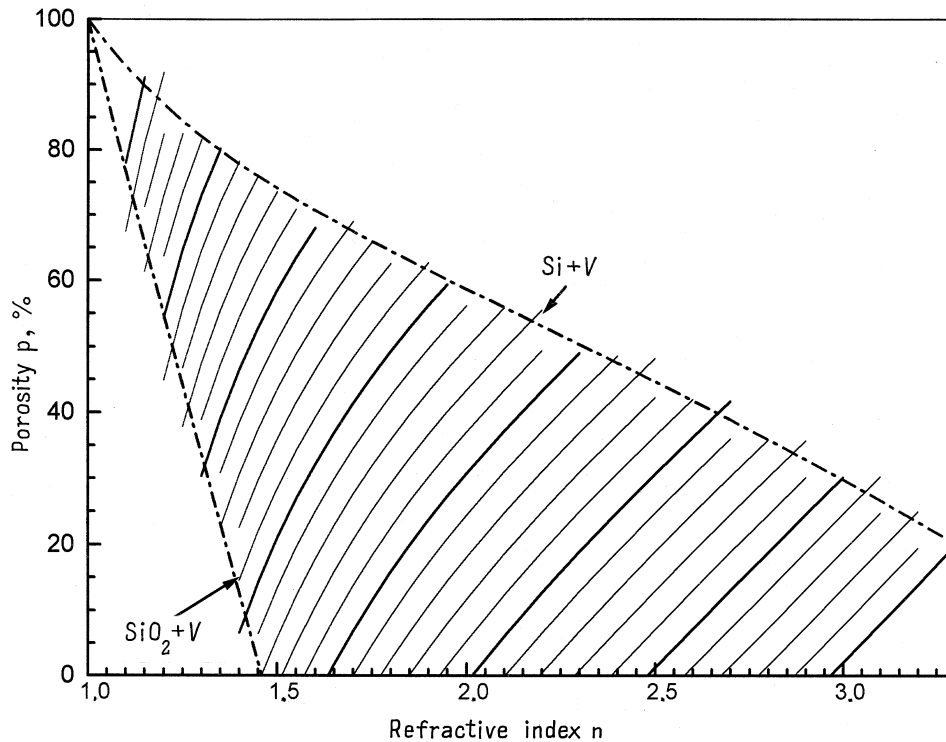
$$F = \frac{n_{Si}^2 - n^2}{n_{Si}^2 + 2n^2}, \quad (5)$$

$$G = \frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2}, \quad (6)$$

$$V = \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2}, \quad (7)$$

$n$  — эффективный показатель преломления пленки.

Для нахождения  $n$  с помощью (4) требуется решать кубическое уравнение. Граздо проще решается обратная



**Рис. 2.** Соотношение между пористостью и показателем преломления окисленного пористого кремния, рассчитанное для различных значений исходной пористости неокисленной пленки  $p_{in}$ .  $\lambda = 632.8$  нм. Штрихпунктирные линии  $Si + V$  (пористый кремний) и  $SiO_2 + V$  (пористый окисел) ограничивают область значений, имеющих физический смысл.  $p_{in}$  определяется по точке пересечения кривой  $p-n$  с линией  $Si + V$ .

задача по нахождению  $x$  для известных значений  $n$ :

$$x = \frac{fF + (1-f)V}{F - 2.27G + 1.27V}. \quad (8)$$

Удобно степень окисления характеризовать как долю окислившегося Si-каркаса

$$s = (x/f) \cdot 100\%. \quad (9)$$

Расчетные кривые, связывающие степень окисления кремниевого каркаса с показателем преломления, при  $\lambda = 632.8$  нм для пленок с разной исходной пористостью приведены на рис. 1. На рис. 2 показано, как изменяется пористость слоя по мере уменьшения  $n$ , происходящего в результате окисления. Область изменения  $n$  и  $p$  ограничена двухкомпонентными пористыми системами: верхняя штрихпунктирная линия описывает среду, состоящую из кремния и пор ( $Si + V$ ), нижняя — пористый окисел ( $SiO_2 + V$ ). Из рис. 2 видно, что ПК с разной исходной пористостью ведет себя по-разному. Слои с  $p_{in} > 56\%$  после полного окисления Si-каркаса остаются пористыми, в то время как в ПК с меньшей пористостью исчезновение пор происходит еще при неполном окислении Si-каркаса, что приводит к другой двухкомпонентной системе  $Si + SiO_2$  (см. рис. 1). Следует обратить внимание, что для всех таких слоев зависимость  $n = f(s)$ , начиная с некоторой степени окисления, определяемой точкой пересечения с кривой  $Si + SiO_2$ , одинакова и не зависит от  $p_{in}$ .

## Изменение толщины пленки ПК в процессе окисления

Приведенные выше рассуждения основаны на том, что поры малы и однородно распределены в пленке. Соответственно, до тех пор пока пористость не станет равна нулю, объем ПК не должен увеличиваться. Однако реальная картина, по-видимому, отличается от идеализированной, и поры в пленке имеют широкий набор размеров. Меньшие из них довольно быстро заполняются  $SiO_2$  и начинают "раздвигать" кристаллиты кремния. Это может приводить к росту толщины пленки задолго до того, как будет выполнено условие  $p = 0$ .

Доля твердой фазы в ПК до окисления определяется только кремниевой компонентой и равна  $f$ . Следовательно, объем, занимаемый твердой фазой, равен  $f v_0$ , где  $v_0$  — объем неокисленного ПК. Пусть в результате окисления объем стал равен  $v_x$ . Твердая фаза теперь состоит из Si и  $SiO_2$  и ее доля составляет  $f + 1.27x$ . Полагая, что наименьший размер пор равен 0, находим новый объем твердой фазы  $v_x(f + 1.27x)$ . Тогда относительное увеличение объема составит

$$v_x/v_0 = (f + 1.27x)/f = 1 + 1.27s, \quad (10)$$

а линейных размеров — корень кубический из этой величины. Таким образом, толщина пленки будет возрастать

Таблица 2. Параметры слоев ПК после окисления

№ образца	Режим окисления		Толщина $d$ , нм	Показатель преломления $n$	Пористость $p$ , %	Степень окисления	
	I этап	II этап					
1а*	Исходный ПК 300°C, 17 мин	700°C, 60 мин	72.2	2.590	41.8	0	
			74.4	2.320	24.8	23	
			84.5	1.737	0	69	
	100°C, H <sub>2</sub> O, 10 мин	500°C, 60 мин	84.0	2.105	12.3	40	
			89.8	1.776	0	67	
90°C, H <sub>2</sub> O, 90 мин	600°C, 60 мин	73.2	2.081	11	42		
3**	Хранение на воздухе, 25°C, 12 суток		80.8	1.746	0	68.5	
4**			122.1	1.294	52	73	
5**			76.9	1.650	48	33	
			600°C, 60 мин				
			700°C, 60 мин				

Примечание. \* Образец 1а является одним из образцов серии 1; он был разделен на 3 части, каждая из которых была подвергнута двухэтапному окислению в своем режиме. \*\* Параметры исходных слоев приведены в табл. 1.

с ростом степени окисления как

$$d/d_0 = \sqrt[3]{1 + 1.27s}, \quad (11)$$

где  $d_0$  — ее исходная толщина. Максимальное увеличение толщины в результате полного окисления ( $s = 1$ )  $d/d_0 = 1.31$ .

## Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты определения  $n$ ,  $k$  и  $d$  по измеренным эллипсометрическим параметрам на пленках ПК до окисления приведены в табл. 1. В табл. 1 указаны также величина деполаризации и функция ошибки. Толщина химических пленок ПК (образцы 1 и 2) до окисления составляла  $d_0 = 57.6 \div 97.6$  нм,  $n = 2.344 \div 2.847$ , для электрохимических (образцы 3–5)  $d_0 = 77 \div 129$  нм и  $n = 1.486 \div 2.044$ . Мы предполагали, что сразу после изготовления пленка не содержит окисла, и ее начальную пористость  $p_{in}$  определяли из измеренного показателя преломления с помощью кривой  $Si + V$  на рис. 2. Такое предположение справедливо для пленок, полученных на  $p^+$ -Si [13] и  $n^+$ -Si [25], и подтверждается нашими измерениями спектров инфракрасного отражения более толстых пленок, изготовленных в том же режиме.

Из полученных значений  $n$ ,  $k$  и  $d$  следует (табл. 2), что окисление с помощью отжига на воздухе при  $90 \div 800^\circ\text{C}$  приводит к существенному снижению  $n$ . После каждого этапа окисления, измерив  $n$  с помощью метода эллипсометрии, определяли степень окисления  $s$  и пористость  $p$  с помощью зависимостей на рис. 1 и 2 для соответствующего  $p_{in}$ . Исходная пористость лежала в диапазоне  $34 \div 50\%$  для химических пленок и  $58 \div 75\%$  для электрохимического ПК. Для тех и других пленок степень окисления и новая пористость при одних и тех же условиях термообработки (ТО) сильно зависела от материала подложки и могла колебаться от  $s = 33$  до

$s = 84\%$  после ТО при  $T = 600^\circ\text{C}$  для  $p_{in} = 63$  и  $84\%$  соответственно.

Обнаружено существенное влияние окислительной атмосферы. Окисление химических пленок в парах воды при  $90^\circ\text{C}$  и кипячение в деионизованной воде ( $100^\circ\text{C}$ ) привели к более сильному уменьшению  $n$  и, соответственно, более высокой степени окисления, чем ТО на воздухе при более высокой температуре  $T = 300^\circ\text{C}$  ( $s = 42$  и  $40\%$  по сравнению с  $23\%$ ). Толщина пленки ПК почти всегда возрастала после ТО, что согласуется с результатами, полученными для более толстых пленок в [11,12]. Величина  $k$  имела значительный разброс, как и в [26] для этого спектрального диапазона.

Проследим основные закономерности изменения параметров пленки химического ПК при окислении на примере образца 2 с исходной пористостью  $p_{in} = 50\%$  (см. рис. 3–6). Показатель преломления по мере окисления уменьшается от  $n = 2.34$  до  $n = 1.48$ , что говорит о почти полном окислении слоя после отжига

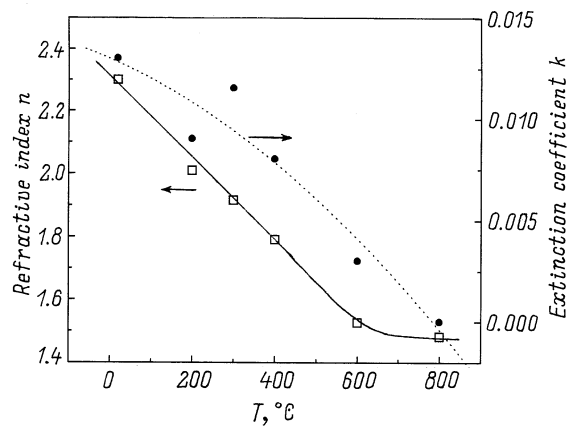
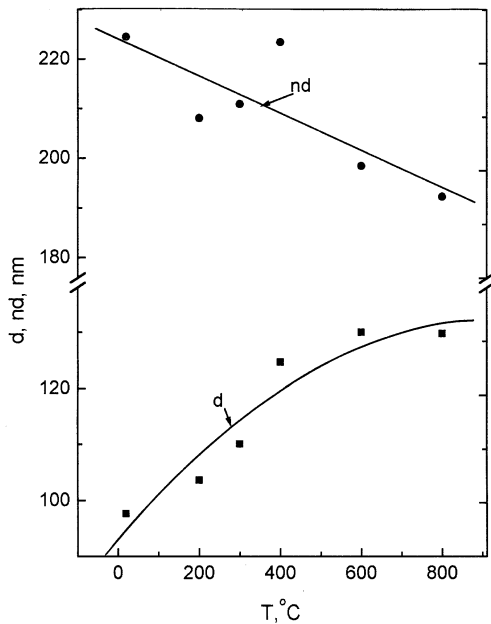
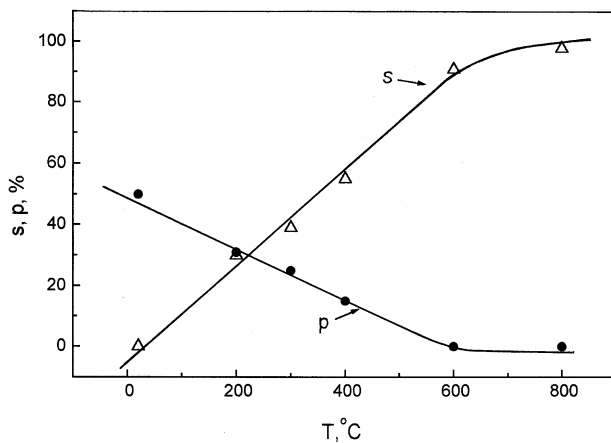


Рис. 3. Зависимость оптических параметров пленки пористого кремния от температуры отжига на воздухе в течение 1ч (химическая пленка 2 на  $n^+$ -кремнии).

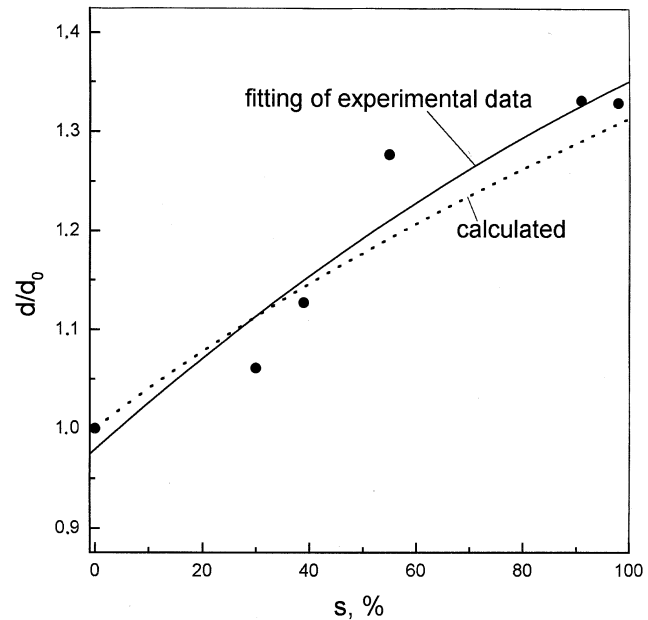
при 800°C и превращении его в SiO<sub>2</sub> без пор (пористый SiO<sub>2</sub> имел бы  $n < 1.46$ ). Соответственно коэффициент экстинкции уменьшается практически до 0 (рис. 3). Из расчетных данных рис. 2 и 1 определяем, что поры в этом образце ПК должны исчезать при  $n = 1.64$ , что соответствует  $s = 78\%$ . Действительно, на рис. 3 и 5 наблюдается снижение скорости изменения показателя преломления и скорости окисления соответственно при  $n < 1.64$  и  $s > 78\%$  в области  $T \geq 530^\circ\text{C}$ , что можно объяснить закрытием пор. На рис. 4 представлена температурная зависимость толщины пленки  $d$  и ее оптической толщины  $nd$ . Последняя представляет основной интерес при изготовлении интерференционных устройств и покрытий. Видно, что  $d$ , увеличиваясь поначалу почти линейно с температурой отжига, при более



**Рис. 4.** Изменение толщины  $d$  и оптической толщины  $nd$  пленки ПК в зависимости от температуры отжига на воздухе в течение часа.



**Рис. 5.** Изменение степени окисления кремниевого каркаса и пористости пленки ПК в зависимости от температуры отжига (1 ч на воздухе). При  $T > 530^\circ\text{C}$  пленка не содержит пор.



**Рис. 6.** Зависимость приведенной толщины пленки ПК  $d/d_0$  от степени окисления. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных, пунктирная — результат расчета по формуле (11).

высоких температурах также обнаруживает тенденцию к насыщению. Уменьшение  $n$  по мере окисления тем не менее превалирует над ростом  $d$ , в результате чего оптическая толщина в целом уменьшается.

На рис. 6 построена зависимость относительной толщины ПК  $d/d_0$  от степени окисления кремниевого каркаса, которая сравнивается с расчетной кривой, полученной с помощью соотношения (11). Видно, что упрощенная модель, полностью исключая роль пор, неплохо описывает экспериментальную зависимость. Конечная величина  $d/d_0 = 1.33$  в результате 98%-го окисления кремниевого каркаса удовлетворительно согласуется с ожидаемым значением 1.31 для монолитной пленки. Этот результат соответствует ранее существовавшему представлению о том, что изменение объема пористого кремния при окислении в сухом кислороде качественно совпадает с изменением объема при окислении монокристаллического кремния [27]. Возможно, что такой рост толщины пленки при окислении обусловлен преимущественно столбчатой структурой ПК. Каждый из таких столбиков, окисляясь, дает увеличение толщины, примерно соответствующее окислению монолитного кремния.

## Заключение

В настоящей работе продемонстрирована возможность исследовать изменение оптических постоянных и толщины пленок ПК в зависимости от режима получения и последующей термообработки с помощью эллипсометрии.

трических измерений на одной длине волны света и на основании полученных данных определять состав пленки (пористость и содержание SiO<sub>2</sub>).

Предварительные исследования закономерности окисления пленок ПК, полученных химическим путем, показали, что показатель преломления и коэффициент экстинкции их монотонно уменьшаются по мере увеличения температуры отжига и, соответственно, степени окисления, в то время как толщина пленки возрастает. Изменение толщины происходит примерно так, как это должно иметь место для окисляющейся пленки кремния без пор.

Работа выполнена при поддержке программ "Физика твердотельных наноструктур" и "Перспективные направления в технологии микро- и нанoeлектроники".

## Список литературы

- [1] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fisher, H. Munder, H. Luth, H.F. Arrand, T.M. Benson. *Thin Sol. Films*, **276**, 143 (1996).
- [2] C. Mazzoleni, L. Pavesi. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2983 (1995).
- [3] M.J. Berger, R. Arens-Fischer, St. Frohnhoff, C. Dieker, K. Winz, H. Munder, H. Luth, M. Arntzen, W. Theiss. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **358**, 327 (1995).
- [4] G. Maiello, S.L. Monica, A. Ferrari, G. Masini, V.P. Bondarenko, A.M. Dorofeev, N.M. Kazuchits. *Thin Sol. Films*, **297**, 311 (1997).
- [5] L. Schirone, G. Sotgiu, F.P. Califano. *Thin. Sol. Films*, **297**, 296 (1997).
- [6] M.J. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thonissen, M. Kruger, S. Billat, H. Luth, S. Hibrich, W. Theiss, P. Grosse. *Thin Sol. Films*, **297**, 237 (1997).
- [7] L. Stalmans, J. Poortmans, H. Bender, S. Jin, T. Conard, J. Nijs, L. Debarge, A. Slaoui. In: *Porous semiconductors. Sci. and Techn. Mater.* [Int. Conf.] (Mallorca, 1998), abstr. 0-14.
- [8] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino. *Microelectronic Engineering*, **8**, 293 (1988).
- [9] J.L. Batstone, M.A. Tischler, R.T. Collins. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2667 (1993).
- [10] A. Halimaoui. In: *Porous Silicon. Science and Technology* [Winter School] (Les Houches, 1994), ed. by J.-C. Vial, J. Derrien (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Les Edition de Physique Les Ulis, 1995) p. 33.
- [11] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil. *J. Appl. Phys.*, **59**, 439 (1986).
- [12] Y. Arita, K. Kuranari, Y. Sunohara. *Japan. J. Appl. Phys.*, **15**, 1655 (1976).
- [13] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **17**, 6535 (1984).
- [14] P.M. Faushet, L. Tsybetskov, S.P. Duttagupta, K.D. Hinshman. *Thin Sol. Films*, **297**, 254 (1997).
- [15] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen. *J. Appl. Phys.*, **70**, 422 (1991).
- [16] M. Fried, H. Wormeester, E. Zoethout, T. Lohner, O. Polgar, I. Barsony. *Thin Sol. Films*, **313/314**, 459 (1998).
- [17] Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, О.М. Сресели. *ФТП*, **32**, 1122 (1998).
- [18] Б.Б. Логинов, В.П. Гайденко. *ЖПХ*, **50**, 1683 (1977).
- [19] L. Dolgyi, N. Kazuchits, V. Yakovtseva, N. Vorosov, M. Balucani, V. Bondarenko, L. Franchina, G. Lamedina, A. Ferrari. In: *Porous Semiconductors. Science and Technology* [Int. Conf.] (Mallorca, Spain, 1998) abstr. 0-70.
- [20] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллисометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981).
- [21] R.B. Bjorklund, S. Zangoonie, H. Arwin. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3001 (1996).
- [22] V.A. Tolmachev. *Proc. SPIE*, **3094**, 281 (1997).
- [23] V.A. Tolmachev. *Optics Commun.*, **153**, 39 (1998).
- [24] D.E. Aspnes, J.B. Theeten. *J. Appl. Phys.*, **50**, 4928 (1979).
- [25] R. Zanoni, G. Righini, G. Matogno, L. Shirone, G. Sotgiu, F. Rallo. *E-MRS* (Strasbourg, 1998) B-I/P.16.
- [26] F. Ferrieu, A. Halimaoui, D. Bensahel. *Sol. St. Commun.*, **84**, 293 (1992).
- [27] В.А. Лабунов, В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко. *Зарубеж. электрон. техн.*, вып. 15(185) (1978).

Редактор Л.В. Шаронова

## Changes in parameters and composition of thin porous silicon films as a result of oxidation. Ellipsometric studies

E.V. Astrova, V.B. Voronkov, A.D. Remenyuk, V.A. Tolmachev\*, V.B. Shuman

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* Vavilov State Optical Institute  
199034 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Variations of optical constants of oxidized porous silicon thin films as a function of the fabrication regime and subsequent thermal treatment have been studied by the ellipsometric method. The refractive index, extinction coefficient and optical thickness are shown to reduce in a monotonous way with the film oxidation degree, while the film thickness grows. The analysis of film thickness dependence on the oxidation degree reveals that it is nearly identical to that for the film without pores.

The refractive index dependences on oxidation degree and film porosity were calculated for films having various initial porosity on the base of three-component Bruggeman model. The dependences obtained were used to trace film composition changes in the course of the film oxidizing.