

Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом

© С.М. Жаркий, А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов, Н.Б. Подымова, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Физический факультет)
и Международный учебно-научный лазерный центр,
119899 Москва, Россия

(Получена 25 июня 2002 г. Принята к печати 22 июля 2002 г.)

Экспериментально и теоретически исследовано распространение ультразвуковых сигналов, возбуждаемых наносекундными лазерными импульсами в пористом кремнии. Образцы представляли собой слои толщиной 5–40 мкм и пористостью 50–75%, сформированные на монокристаллической кремниевой подложке посредством ее электрохимического травления. Показано, что используемый лазерный ультразвуковой метод позволяет одновременно определять и толщину, и пористость слоя, при этом максимальные погрешности диагностики составляют порядка 1 мкм для толщины и 5% для пористости.

1. Введение

Пористый кремний (*por-Si*), впервые полученный еще в 1956 году [1], в настоящее время остается объектом многочисленных исследований в связи со своими уникальными физико-химическими свойствами (см. обзоры [2,3]). Интерес представляют как фундаментальные физические явления в кремниевых нанокристаллах, присутствующих в *por-Si* при достаточно высокой его пористости, так и возможные применения данного материала в электронике, оптике, сенсорике и в биомедицинских технологиях (см., например, [4]).

Для успешного использования слоев *por-Si* в практике и научных исследованиях необходимо знание их основных микроскопических (размеры и форма пор и кремниевых остатков) и интегральных (пористость, толщина) характеристик. Последние могут быть измерены методами лазерной оптоакустики (ОА), которые позволяют проводить неразрушающую экспресс-диагностику твердых и жидких тел с высоким пространственным и временным разрешением [5]. В настоящее время в литературе отсутствуют подробные исследования *por-Si* с лазерными ОА методами. Цель нашей работы — исследование возможностей лазерной оптоакустической диагностики свойств слоев *por-Si* с различной пористостью.

2. Экспериментальная установка и образцы

Образцы *por-Si* получались стандартным методом электрохимического травления [3] монокристаллических кремниевых подложек, которые представляли собой пластины *p-Si*:В с удельным сопротивлением 1 Ом·см, ориентацией поверхности (100) и исходной толщиной 365 мкм. Использовался электролит на основе смеси плавиковой кислоты HF и этилового спирта. Объемная концентрация HF в электролите варьировалась в пределах 20–40%, что при используемой постоянной плотности тока анодирования 30 мА/см² позволяло управлять пористостью получаемых слоев [2].

При изготовлении образцов *por-Si* были выполнены предварительные оценки толщины слоя h и пористости p . Величина h определялась скоростью и временем травления образца и варьировалась в пределах от 10 до 40 мкм. Величина p , по данным гравиметрического метода [2], принимала значения от 50 до 80% для различных образцов.

Для диагностики свойств *por-Si* использовался метод ОА спектроскопии с лазерным источником ультразвука [6,7]. Основой данного метода является лазерное возбуждение широкополосных акустических сигналов при поглощении в среде импульсного лазерного излучения и их регистрации в широкой полосе частот с высоким временным разрешением. Преимуществом лазерного возбуждения является возможность генерации коротких по длительности (~ 10 нс) мощных зондирующих акустических импульсов с гладкой огибающей и частотным спектром, тогда как стандартные источники ультразвука мало пригодны для этой цели ввиду низкой эффективности пьезовозбуждения в широкой полосе частот [6].

Для решения поставленной задачи ОА диагностики структурных свойств *por-Si* применялась иммерсионная методика измерений [8]. Луч импульсного Nd³⁺YAG-лазера (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса по уровню $1/e$ около 10 нс, энергия в импульсе порядка 10 мДж, частота повторения импульсов 2 Гц) направлялся через светорассеиватель на оптико-акустический генератор (ОАГ) ультразвука 1 (тушь в кварцевой кювете) (рис. 1). ОАГ был соединен с кюветой, где находилась иммерсионная жидкость, между слоями 2, 5 которой помещался исследуемый образец 3 со слоем *por-Si* 4. Акустический импульс, прошедший через образец, попадал на широкополосный пьезоэлектрический приемник 6. Электрический сигнал с приемника регистрировался цифровым осциллографом Tektronix TDS-220 с аналоговой полосой частот 100 МГц. Обработка зарегистрированных сигналов производилась на персональном компьютере.

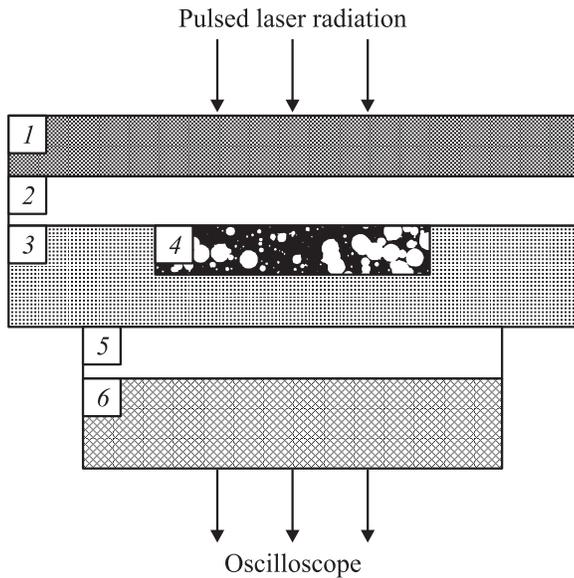


Рис. 1. Принципиальная схема иммерсионного метода с лазерным источником ультразвука: 1 — генератор ультразвука, 2 и 5 — иммерсионная жидкость, 3 — образец, 4 — слой *por-Si*, 6 — пьезоприемник.

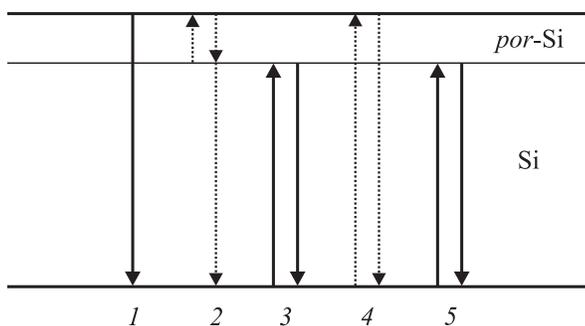


Рис. 2. Картина переотражений зондирующего ультразвукового импульса в кремниевом образце с пористым слоем (пояснения см. в тексте).

В экспериментах использовалась схема, в которой в качестве иммерсионной жидкости применялся этиловый спирт (этанол). Выбор данной иммерсионной жидкости был обусловлен тем, что этанол хорошо поглощается *por-Si* и легко из него испаряется.

3. Теоретическое рассмотрение

3.1. Определение толщины пористого слоя

Рассмотрим вначале распространение ОА сигнала в монокристаллическом кремнии (*c-Si*). Пусть на пластину *c-Si* толщины d нормально падает акустический импульс с плоским волновым фронтом. Проходя через образец, звуковая волна испытает многочисленные отражения на его границах. Допустим, что число переотражений звукового сигнала внутри образца — n , (т.е. звук

совершит двойной пробег в пластине n раз). Обозначим задержку по времени первого зарегистрированного на нижней границе образца переотражения сигнала относительно первого зарегистрированного сигнала за Δt_1 , второго переотражения — за $\Delta t_2, \dots, n$ -го (n) — за Δt_n .

Легко видеть, что скорость звука в монокристаллическом образце V_{Si} можно рассчитать по следующей формуле:

$$V_{Si} = n \frac{2d}{\Delta t_1}. \quad (1)$$

Представим теперь, что акустический импульс падает на кремниевую пластину, состоящую из двух слоев: нижнего — подложки *c-Si* и верхнего — *por-Si* (рис. 2). Пусть толщина всей пластины будет d , а толщина верхнего слоя — h . В результате переотражений звуковой волны внутри образца, на выходе из его подложки будет наблюдаться картина многократных ревербераций зондирующего звукового сигнала [7].

Первым по времени на выходе из подложки будет зарегистрирован прошедший через образец сигнал (обозначен стрелкой 1 на рис. 2). Так как слой *por-Si* тоньше слоя *c-Si*, вторым по времени придет сигнал, переотраженный в верхнем слое (2). Третьим будет зарегистрирован сигнал, переотраженный в подложке образца (3), четвертым — сигнал, переотраженный во всей пластине (4), и т.д.

Пусть задержка между временем прихода первого и второго сигналов будет Δt_{12} . Соответствующие задержки для остальных сигналов обозначим как $\Delta t_{13}, \Delta t_{14}$. Нетрудно видеть, что толщину пористого слоя можно определить по одной из формул как

$$h = V_{por-Si} \cdot \frac{V_{Si} \Delta t_{12}}{2V_{Si} - V_{por-Si}}, \quad (2)$$

$$h = d - \frac{V_{Si} \cdot \Delta t_{13}}{2}, \quad (3)$$

$$h = \frac{V_{por-Si}}{2} \cdot \frac{(V_{Si} \cdot \Delta t_{14} - 2d)}{V_{Si} - V_{por-Si}}, \quad (4)$$

где V_{por-Si} — скорость звука в *por-Si*.

3.2. Вычисление пористости

Предположим, что толщина слоя *por-Si* известна. Тогда можно рассчитать скорость продольной звуковой волны в *por-Si*, необходимую, как будет показано в дальнейшем, для расчета его пористости.

Пусть акустический импульс, падая нормально в момент времени t_0 на поверхность исходной пластины *c-Si*, будет зарегистрирован на другой ее стороне в момент времени t_1 . В случае падения волны на кремниевую пластину той же толщины с пористым слоем, она будет зарегистрирована в момент времени t_2 . Тогда задержка акустического сигнала в образце с пористым слоем относительно опорного (в монокристаллическом) составит $\Delta t = t_2 - t_1$. Эта задержка, очевидно, будет обусловлена различными скоростями звука в *por-Si* и

c-Si. Так как полная толщина образца (сумма толщин слоя *por*-Si и оставшейся подложки *c*-Si) не изменяется после формирования пористого слоя, скорость звука в последнем V_{por-Si} можно определить по следующей формуле:

$$V_{por-Si} = \frac{h \cdot V_{Si}}{h + V_{Si} \cdot \Delta t}. \quad (5)$$

Теперь осталось найти связь между значениями фазовой скорости ультразвука в *por*-Si и его пористостью. Как отмечалось выше, этанол, используемый в качестве иммерсионной жидкости, впитывался в слой *por*-Si, образуя вместе с ним комбинированную среду кремний–этанол. Поскольку размеры пор и кремниевых остатков в слое *por*-Si составляют единицы нанометров [2,3], гораздо меньше минимальной длины волны $\lambda_{min} \approx 100$ мкм в зондирующем ОА импульсе, для расчета воспользуемся моделью двухфазной смеси [8].

Допустим, что объемное содержание кремния в пористом слое — η . Тогда объемное содержание этанола в слое будет $1 - \eta$. Плотность комбинированной среды ρ_{por-Si} , которой является пористый слой, очевидно, будет связана с плотностями кремния ρ_{Si} и этанола ρ_{et} следующим образом:

$$\rho_{por-Si} = \eta \rho_{Si} + (1 - \eta) \rho_{et}. \quad (6)$$

Если на пористый слой исследуемого образца падает плоская акустическая волна, то ее скорость в слое можно выразить через приращение акустического давления и плотности вещества [9]:

$$\frac{\partial p}{\partial \rho_{por-Si}} \approx \frac{\Delta p}{\Delta \rho_{por-Si}} = V_{por-Si}^2. \quad (7)$$

Приращение плотности рассматриваемого комбинированного пористого слоя определяется как [9,10]

$$\frac{\Delta \rho_{por-Si}}{\rho_{por-Si}} = \eta \frac{\Delta \rho_{Si}}{\rho_{Si}} + (1 - \eta) \frac{\Delta \rho_{et}}{\rho_{et}}. \quad (8)$$

Следовательно, скорость звуковой волны в пористом слое можно записать следующим образом:

$$V_{por-Si}^2 = \frac{1}{\rho_{por-Si} \left(\eta / \rho_{Si} V_{Si}^2 + (1 - \eta) / \rho_{et} V_{et}^2 \right)}. \quad (9)$$

Объемное содержание кремния η в пористом слое может быть найдено по этой формуле из решения квадратного уравнения, если величина V_{por-Si} известна:

$$\eta_1 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha}, \quad \eta_2 = \frac{-\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha}, \quad (10)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{1}{V_{Si}^2} + \frac{1}{V_{et}^2} - \frac{\rho_{et}}{\rho_{Si} V_{Si}^2} - \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Si} V_{et}^2} \right),$$

$$\beta = \left(\frac{\rho_{et}}{\rho_{Si} V_{Si}^2} + \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Si} V_{et}^2} - \frac{2}{V_{et}^2} \right),$$

$$\gamma = \left(\frac{1}{V_{et}^2} - \frac{1}{V_{por-Si}^2} \right). \quad (11)$$

Величины ρ_{Si} , ρ_{et} , V_{Si} , V_{et} хорошо известны [11]: $\rho_{Si} = 2.33 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{et} = 0.79 \cdot 10^3$ кг/м³, $V_{Si} = 8.43 \cdot 10^3$ м/с, $V_{et} = 1.17 \cdot 10^3$ м/с. Поэтому $\alpha < 0$, $\beta > 0$. Видно, что скорость звука в комбинированном пористом слое V_{por-Si} больше скорости звука в этаноле V_{et} и равна ей только при 100%-й пористости (отсутствии пористого слоя). Следовательно, $\gamma \geq 0$. При этих условиях $\eta_1 \geq 0$, $\eta_2 < 0$. Тогда только одно решение η_1 имеет смысл и $\eta = \eta_1$.

Пористость слоя *por*-Si, очевидно, связана с объемным содержанием кремния следующим образом [3]:

$$p = 1 - \eta, \quad (12)$$

где η может быть определена по формуле (10).

Таким образом, для определения величины p необходимо и достаточно измерить скорость продольной звуковой волны в комбинированном пористом слое.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3,а приведена временная форма акустических сигналов, прошедших через образец исходной (до формирования пористого слоя) пластины *c*-Si. Первый пик на рисунке соответствует первому прошедшему через образец сигналу, второй — двойному проходу сигнала (перотражению) в образце. По формуле (1) была определена скорость продольной ультразвуковой

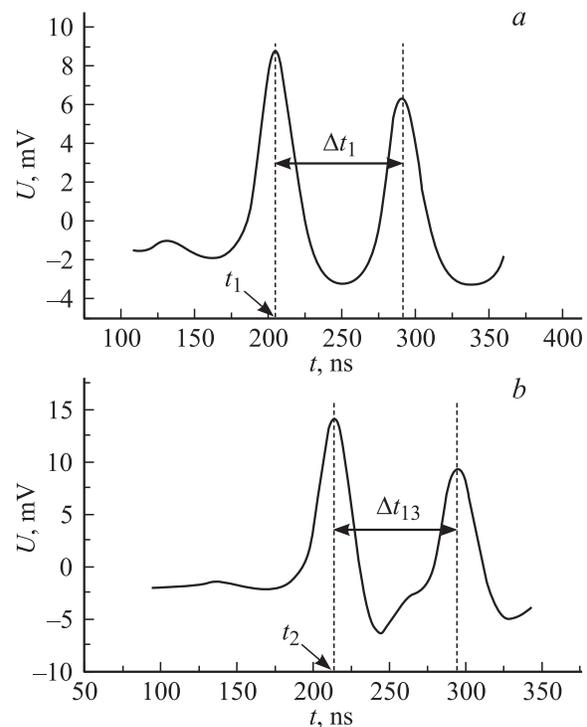


Рис. 3. Временная форма ревербераций зондирующего акустического импульса: а — в монокристаллическом кремниевом образце, б — в образце со слоем *por*-Si ($h \approx 20$ мкм, $p \approx 60\%$).

№ образца	Толщина пористого слоя h , мкм	Оценка h по времени травления, мкм	Скорость ультразвука в пористом слое V_{por-Si} , 10^3 м/с	Пористость p , %	Гравиметрическая оценка степени пористости p , %
1	8 ± 1	10	2.7 ± 0.2	56 ± 2	55
2	21 ± 1	20	2.0 ± 0.1	62 ± 3	60
3	24 ± 1	30	3.1 ± 0.4	54 ± 1	50
4	35 ± 1	40	1.51 ± 0.07	73 ± 3	75

волны в монокристаллическом образце, где Δt_1 — задержка по времени между первым и вторым сигналами. Полученная величина $V_{Si} = 8.43 \cdot 10^3$ м/с хорошо совпала с табличным значением скорости ультразвука в монокристаллическом кремнии [11].

Временные формы ультразвуковых импульсов, прошедших через экспериментальные образцы с пористым слоем, представлены на рис. 3, *b*. Первый прошедший через образец сигнал соответствует первому пику на рисунках.

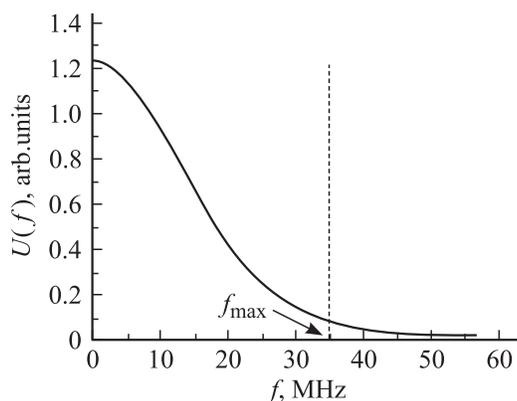


Рис. 4. Спектр ультразвукового сигнала, прошедшего образец со слоем *por-Si*.

На рис. 4 представлен типичный спектр первого ультразвукового сигнала, прошедшего через исследуемый образец со слоем *por-Si*. Как видно из рисунка, спектр импульса, возбужденного в ОАГ, простирается до значения $f_{max} \approx 35$ МГц (по уровню 1/10). При этом минимальная длина генерируемой волны в импульсе составляет $\lambda_{min} \approx 100$ мкм. Так как λ_{min} более чем в 2 раза больше толщины исследуемых пористых слоев ($h \approx 10-40$ мкм), резонанса на $\lambda_{min}/2$ и заметного переотражения сигнала в *por-Si* не происходит. Это свидетельствует о правильном выборе ОАГ, когда возбуждаемые в нем зондирующие ультразвуковые импульсы не переотражаются в пористом слое. Действительно, если бы сигнал совершал двойной прогон в слое *por-Si*, то на выходе из образца наблюдалась бы картина переотражений сигнала с периодом h/V_{por-Si} , что усложнило бы интерпретацию экспериментальных данных. Кроме того, необходимо было обеспечить условие, чтобы длительность зондирующего импульса $\Delta \tau_{ref}$ была меньше

времени двойного прогона сигнала в подложке образца $2(d-h)/V_{Si}$, чтобы переотражения были разделены по времени. Таким образом, $\frac{2h}{V_{por-Si}} < \Delta \tau_{ref} < \frac{2(d-h)}{V_{Si}}$. Так как длительность импульса $\Delta \tau_{ref} \approx 40$ нс (по уровню 1/e) (рис. 3), это условие выполняется для всех исследуемых образцов.

Следовательно, второй пик на рис. 3, *b* соответствует переотражению сигнала в монокристаллической подложке образцов, и толщину слоя *por-Si* можно рассчитать по формуле (3). Ошибка измерения h связана с ограниченной частотой оцифровки осциллографа, что соответствует $\delta t = 0.25$ нс. Рассчитанные толщины слоев приведены в таблице. Погрешность измерения h для всех образцов одинакова и составляет ± 1 мкм.

Как отмечалось выше, скорость ультразвука в пористом слое можно определить, зная задержку Δt между временами прогона сигнала в образце с пористым слоем и монокристаллическом образце той же толщины. Моменты времени, в которые были зарегистрированы сигналы, прошедшие через пористые образцы (t_2 на рис. 5) и гладкий образец (t_1), определяли Δt . Скорость УЗ в пористых слоях пластин V_{por-Si} рассчитывалась по формуле (5). Основная ошибка измерения скорости связана с нестабильностью запуска осциллографа и определяет минимальную толщину пористого слоя, для которой возможно измерить пористость: $h_{min} = V_{por-Si} \cdot \sigma \tau \approx 2$ мкм, где $\sigma \tau$ — погрешность измерения времени ($\sigma \tau = 1$ нс), V_{por-Si} — скорость ультразвука в пористом слое. Результаты представлены в таблице.

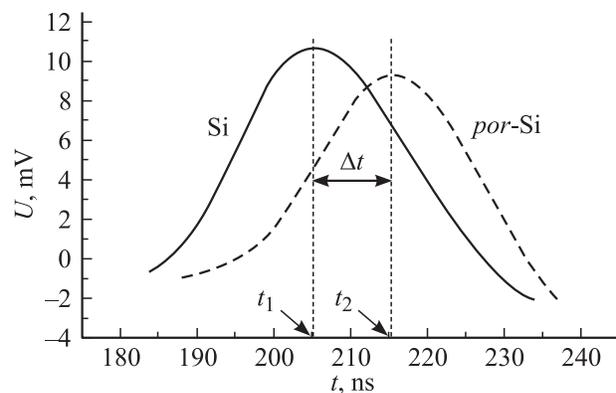


Рис. 5. Ультразвуковые сигналы, прошедшие через однородный образец *c-Si* (сплошная линия) и образец со слоем *por-Si* (штриховая линия).

Необходимо заметить, что скорости V_{por-Si} близки к скорости ультразвука в этаноле ($V_{et} = 1.17 \cdot 10^3$ м/с). Так как пористости образцов достаточно высоки (50–80%), акустические импедансы слоев ($Z_{por-Si} = \rho_{por-Si} \cdot V_{por-Si}$) близки к импедансу этанола. Следовательно, большая часть энергии акустического импульса в пористом слое отражается обратно от границы $por-Si/c-Si$. Поэтому переотражение сигнала во всем образце (рис. 2, кривая 4) не наблюдается. Последующие переотражения будут происходить только в подложке образца.

Рассчитанные по формулам (10)–(12) пористости образцов приведены далее в таблице (для сравнения в таблице представлены гравиметрические оценки пористости образцов). Как видно из таблицы, максимальная погрешность измерения пористости составляет $\sim 5\%$.

Необходимо заметить, что измерения пористости проводятся в данном методе локально, т.е. в пределах диаметра лазерного пучка на поверхности образца. Термооптически возбуждаемый ультразвуковой пучок будет иметь такой же диаметр, причем его минимальный размер ограничен только дифракционным пределом

$$a_0 = \sqrt{\frac{d\lambda_{\min}}{\pi}} \approx 100 \text{ мкм.}$$

5. Заключение

Таким образом, в данной работе разработан оптико-акустический иммерсионный метод неразрушающей диагностики $por-Si$. Метод основан на лазерном возбуждении широкополосных акустических импульсов и их регистрации с высоким временным разрешением после прохождения через исследуемый образец. Для всех исследуемых образцов $por-Si$ измерены параметры пористого слоя: толщина и пористость, причем пористость может быть измерена локально. Погрешность определения толщины пористых слоев составила 1 мкм. Погрешность измерения пористости, для расчета которой использовалась модель двухфазной смеси, оказалась не хуже 5%.

Список литературы

- [1] A. Uhlir. Bell. Syst. Techn., **35**, 333 (1956).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [3] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).
- [4] Proc. 2nd Int. Conf., Porous Semiconductors — Science and Technology [Phys. St. Sol. (a), **182** (1), 7 (2000)].
- [5] В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. Лазерная оптоакустика (М., Наука, 1991).
- [6] А.А. Карабутов, М.П. Матросов, Н.Б. Подымова, В.А. Пыж. Акуст. журн., **37** (8), 311 (1991).
- [7] Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик. Ультразвуковые методы в физике твердого тела (М., Наука, 1972).
- [8] А.А. Карабутов, И.М. Керштейн, И.М. Пеливанов, Н.Б. Подымова. Акуст. журн., **45** (1), 105 (1999).
- [9] Л.Ф. Лепендин. Акустика (М., Высш. шк., 1978).

- [10] В.В. Поляков, А.В. Головин. Письма ЖТФ, **20** (1), 54 (1994).
- [11] Физические величины. Справочник (М., Энергоатомиздат, 1991).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of porous silicon layers by the laser ultrasonic method

S.M. Zharky, A.A. Karabutov, I.M. Pelivanov, N.B. Podymova, V.Yu. Timoshenko

Moscow State Lomonosov University, Physics Department and International Laser Center, 119899 Moscow, Russia

Abstract Propagation of ultrasonic signals excited in porous silicon by nanosecond laser pulses was experimentally and theoretically investigated. The samples in the shape of layers of 5–40 μm thickness and 50–70% porosity were prepared on a single-crystalline silicon substrate by using electrochemical etching. It is shown that the employed laser ultrasonic method allows us to determine simultaneously both the thickness and porosity of the layers, while the error bars of the diagnostics were at most of the order of 1 μm and about 5% for thickness and porosity respectively.