

Исследование пористого кремния и его старения методами полного внешнего отражения рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии

© Л.А. Балагуров, В.Ф. Павлов, Е.А. Петрова, Г.П. Боронина

Государственный институт редких металлов,
109017 Москва, Россия

(Получена 20 октября 1996 г. Принята к печати 22 января 1997 г.)

Пористый кремний *p*-типа впервые исследован методом рентгеновской рефлектометрии. Для него критический угол полного внешнего отражения и коэффициент отражения в области углов, меньших критического, значительно меньше, чем для *c*-Si выращенного по методу Чохральского. Критический угол уменьшается при увеличении пористости. Критический угол и коэффициент отражения увеличиваются в процессе старения пористого кремния. Результаты объясняются меньшей электронной плотностью пористого кремния по сравнению с *c*-Si и микрогеометрией его поверхности, а также их изменением в процессе старения из-за увеличения в нем концентрации атмосферных составляющих, наблюдаемых по инфракрасным спектрам поглощения. Концентрация атмосферных примесей увеличивается при возрастании пористости, причем в сильно пористом материале существенный вклад помимо химически адсорбированного кислорода, по-видимому, дают углерод и вода.

Введение

Пористый кремний (ПК), интерес к которому чрезвычайно возрос за последние годы в связи с перспективой создания на его основе оптоэлектронных устройств [1,2], представляет собой материал с огромной удельной поверхностью (более $10^2 \text{ м}^2/\text{см}^3$) и очень малыми размерами кристаллитов, что обуславливает высокую чувствительность его свойств к воздействию окружающей среды [3].

В данной работе ПК и его старение впервые исследовались методом рентгеновской рефлексометрии, основанном на эффекте полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновских лучей [4], а также инфракрасной (ИК) спектроскопией.

Методика эксперимента

Слои ПК получали методом анодного травления в однокамерной ячейке с прижимным контактом и платиновой сеткой в качестве противоположного электрода в гальваностатическом режиме на пластинах Si марки КДБ-1 (111) с химико-механически обработанной рабочей поверхностью. С тыльной стороны пластины создавался омический контакт путем напыления Al с последующим вжиганием его при 550°C в течение 15 мин. Площадь слоев составляла примерно 2 см^2 . Было получено две серии слоев ПК в электролитах с различным соотношением $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В каждой серии при изготовлении слоев оставался неизменным суммарный заряд, прошедший через систему, но менялась плотность тока i . Режимы получения слоев представлены в таблице. Толщина слоев ПК $d = 4 \div 14 \text{ мкм}$ измерялась на сколе слоя с помощью оптического микроскопа Me-F2 фирмы "Reichert".

Измерения коэффициента отражения рентгеновского луча R в зависимости от угла скольжения θ проводились на двухкристальной топографической установке "Rigaku" с генератором рентгеновского CuK_α -излучения RU-200 на гониометрической головке, имеющей микрометрическое осевое вращение с ценой деления около $\sim 0.5'$. Для снижения погрешности определения θ использовалась монохроматизация излучения CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с помощью кремниевого кристалла-монохроматора в отражении (220). Сопоставление экспериментально полученной зависимости $R(\theta)$ для монокристаллической кремниевой подложки (рис. 1, кривая 1) с теоретически рассчитанной по формуле Френеля с учетом поглощения для идеальной поверхности кремния показало, что погрешность экспериментальных значений R относительно расчетных величин составляет $2 \div 3\%$ при углах, меньших критического угла ПВО,

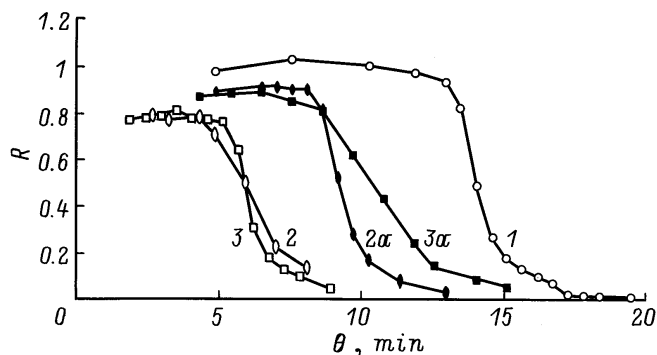


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения R от угла скольжения θ падающего на поверхность рентгеновского излучения для *c*-Si (1) и пористого кремния. 2, 3 — первоначальные измерения; 2а, 3а — после выдержки на воздухе в течение 6 месяцев. Результаты измерений: 2, 2а — для образца 2; 3, 3а — для образца 4 (см. таблицу).

Образец	Режимы анодирования			Результаты измерения					
	Состав раствора HF: C ₂ H ₅ OH	<i>i</i> , мА/см ²	<i>t</i> , мин	<i>P</i> ₀	<i>P</i> ' _{<i>m</i>}	<i>θ</i> ' _{<i>c</i>} , мин	<i>P</i> _{<i>r</i>}	<i>R</i> '' _{<i>m</i>}	<i>θ</i> '' _{<i>c</i>} , мин
<i>c</i> -Si					1	13			
1	2:1	130	2.5	0.66	0.62	5.4	0.84	1	8
2	2:1	180	1.8	0.69	0.78	4.5	0.88	0.9	8.5
3	3:5	6.5	14	0.62	0.72	6	0.79	1	7.5
4	3:5	13	7	0.72	0.78	5.5	0.83	0.87	8.5
5	3:5	26	3.5	0.78	0.78	4.7	0.87	0.8	8

Примечание. R'_m, θ'_c — первоначальные измерения, R''_m, θ''_c — измерения после выдержки образцов на воздухе в течение 6 месяцев.

достигая 5% в области критического угла. Контролировался также кристаллографический изгиб пленок ПК, который был невелик (радиус изгиба составлял $80 \div 100$ м) и не мог влиять на результаты измерений ПВО.

На исследованных слоях измерялись также ИК спектры пропускания в области $400 \div 4000$ см⁻¹ на спектрометре "Perkin-Elmer 983G".

Результаты и обсуждение

ИК спектры пропускания слоя ПК (образец 1), измеренные непосредственно после его получения и после хранения на воздухе при комнатной температуре в течение 6 месяцев, приведены на рис. 2. По положению интерференционных максимумов мы определяли значения коэффициента преломления пористого кремния n . Из них находили плотность слоев ПК в приближении эффективной среды, в котором смесь фаз рассматривается как однородный материал с некой средней поляризуемостью [5]. Объемную долю кремния в ПК f_{Si} определяли из выражения, представленного в работе [6], в предположении, что ПК представляет собой смесь только двух фаз, *c*-Si и пустот:

$$f_{Si} = \left[(1 - n^2)(n_{Si}^2 + 2n^2) \right] / \left[3n^2(1 - n_{Si}^2) \right], \quad (1)$$

где $n_{Si} = 3.43$. Средняя по толщине слоя ПК пористость $P_0 = 1 - f_{Si}$. Значения n в образцах находились в пределах 1.35–1.75 и в процессе старения в пределах погрешности измерений оставались неизменными, по-видимому, из-за близких значений коэффициентов преломления ПК и естественного окисла, что согласуется с данными работы [3]. Полученные значения P_0 приведены в таблице. Видно, что в обеих сериях образцов, полученных при разном составе электролита, пористость увеличивалась с возрастанием величины анодного тока.

В спектрах только что полученных слоев ПК (рис. 2, кривая *I*) наблюдались только полосы поглощения, связанные с колебаниями групп Si-H_x (2115, 2090, 906, 662 и 624 см⁻¹) и, вероятно, Si-F (815 см⁻¹) [7,8]. В процессе старения появлялись и увеличивались полосы поглощения, связанные с колебаниями групп Si-O (1055 ÷ 1150, 880 и 450 см⁻¹), O-H (3450 см⁻¹) и Si-C (2960 и 2930 см⁻¹) [7,8] (рис. 2, кривая *Ia*). По полосе

поглощения для колебаний растяжения группы Si-O ($1055 \div 1150$ см⁻¹) оценивалась концентрация связанного с кремнием кислорода (N_O) из уравнения

$$N_O = A \int \alpha d\alpha.$$

Коэффициент поглощения α рассчитывали, используя уравнение для случая поглощающего слоя на прозрачной подложке [9]. Для определения использовали значение $A = 0.156$ ат% · см/эВ для α -Si из работы [10], которое с точностью до 5% совпадает с соответствующим значением для *c*-Si, полученным из коэффициента пропорциональности между максимумом пика коэффициента поглощения и концентрацией кислорода для *c*-Si [11] с учетом интеграла $\int \alpha d\alpha$.

Рефлектометрические измерения слоев ПК проводили приблизительно через две недели после получения и по истечении 6 месяцев. На примере одного из образцов было показано, что заметных изменений в результатах измерений в течение 2 недель от момента получения образцов не происходит. Зависимости коэффициента отражения от угла скольжения рентгеновских лучей $R(\theta)$ приведены на рис. 1. В таблице для каждого образца представлен критический угол ПВО θ_c , за который принимался угол, соответствующий точке пересечения

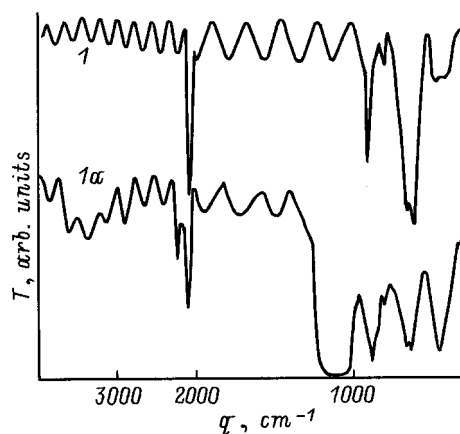


Рис. 2. Спектры пропускания для слоя пористого кремния в инфракрасном диапазоне излучения для образца 1 (см. таблицу). *I* — первоначальные измерения, *Ia* — после выдержки на воздухе в течение 6 месяцев.

экстраполированных спрямленных участков зависимости $R(\theta)$, и коэффициент отражения в области ПВО R_m , рассчитанный как среднеарифметическое значение величин R в области $\theta < \theta_c$. Видно, что для всех образцов величина R_m значительно меньше, чем для кремния, а область θ , в которой полностью исчезает эффект ПВО, существенно сдвинута в сторону меньших, чем для кремния, углов. Для относительно свежих слоев при увеличении пористости наблюдается уменьшение θ_c и тенденция к росту R_m . Для всех образцов характерно возрастание R_m и θ_c в результате старения.

В общем случае вид зависимости $R(\theta)$ определяется электронной плотностью, поглощением и микрорельефом приповерхностного слоя, толщина которого в области малых углов составляет $(10-15)\lambda$ (где λ — длина волны рентгеновского излучения), т.е. в нашем случае $\sim 20 \text{ \AA}$, и резко возрастает в области исчезновения эффекта ПВО [3,12-14]. При $\theta \simeq \theta_c$ она увеличивается примерно на порядок. Для монокристаллического кремния поглощение не сильно изменяет вид зависимости $R(\theta)$, рассчитанной без учета поглощения. Для ПК, ввиду его высокой пористости, эффект будет, по-видимому, более слабым и им можно будет пренебречь. Уменьшение θ_c при увеличении пористости можно оценить в соответствии с соотношением [4]

$$\theta_c = \left(\lambda^2 e^2 n_e / \pi m c^2 \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где m — масса электрона, n_e — электронная плотность, c — скорость света в вакууме. Величина пористости P_r в приповерхностном слое толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$, оцененная по формуле

$$P_r = (\theta_{1c}^2 - \theta_c^2) / \theta_{1c}^2,$$

где θ_{1c} — критический угол ПВО для c -Si, систематически выше средних по толщине слоя значений, полученных из оптических измерений. Это свидетельствует, по-видимому, о повышенной пористости в приповерхностном слое, что согласуется в данными работы [15].

Изменение зависимостей $R(\theta)$ в процессе старения, очевидно, обусловлено изменением электронной плотности слоев ПК и их микрогеометрии из-за накопления в ПК атмосферных составляющих, что наблюдалось нами по ИК-спектрам поглощения (рис. 2). Предполагалось, что при длительной выдержке образцов на воздухе вклад в изменение электронной плотности в основном вносит кислород и в меньшей степени углерод [3]. По формуле (2), учитывая, что количество электронов в атомах кислорода и углерода отличаются мало, мы оценили суммарное количество этих примесей, необходимое для получения наблюдаемого экспериментально в процессе старения сдвига зависимости $R(\theta)$ в сторону больших θ .

На рис. 3 представлена зависимость полной концентрации кислорода и углерода (по данным ПВО) и кислорода, находящегося в виде Si-O групп (по данным ИК спектроскопии), от пористости для образцов, выдержанных

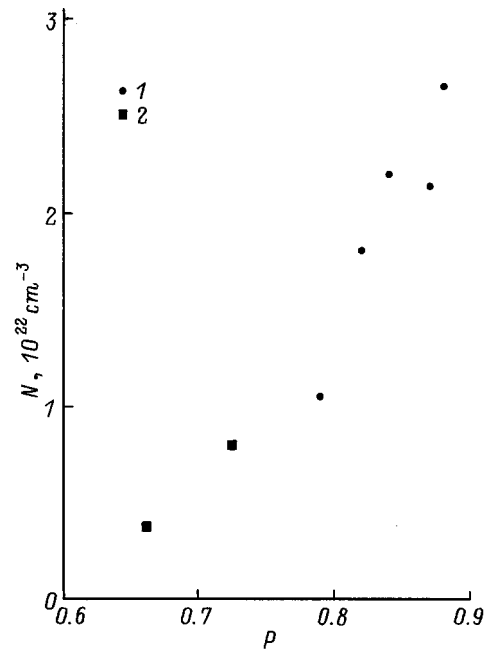


Рис. 3. Зависимость концентрации атмосферных примесей в ПК от пористости: 1 — полная концентрация кислорода и углерода (по данным полного внешнего отражения); 2 — концентрация кислорода, находящегося в виде групп Si-O (по данным ИК спектроскопии).

на воздухе в течение 6 месяцев. Видно, что концентрация атмосферных примесей растет при увеличении пористости. Из приведенных значений нетрудно оценить соотношение концентрации атмосферных примесей и кремния в слоях, которое относительно менее пористого материала (< 0.8) не превышает $1 : 1$, а для более пористого — возрастает до $(2-3) : 1$. Близкие значения концентрации кислорода, находящиеся в виде групп Si-O, и полной концентрации примесей, полученные для относительно менее пористого материала, свидетельствуют о том, что в нем основной примесью является кислород, находящийся в химически адсорбированном состоянии. Наблюдающееся для более пористого материала существенное превышение (см. рис. 3) полной концентрации примесей (2) предельной концентрацией связанного с Si кислорода, соответствующей образованию SiO_2 (1), по-видимому, следует отнести за счет накопления в ПК воды и углерода. Очевидно также, что из-за более высокой по сравнению со средней по объему пористости приповерхностный слой обогащен атмосферными примесями.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе пористый Si (ПК) впервые исследован методом рентгеновской рефлектометрии. Показано, что для ПК критический угол θ_c и коэффициент отражения R_m в области углов, меньших критического, значительно меньше, чем для c -Si. Ве-

личина критического угла уменьшается при увеличении пористости. Наблюдалось увеличение R_m и θ_c в процессе старения ПК. Представленные результаты объясняются значительно меньшей электронной плотностью ПК по сравнению с Si и микрогеометрией его поверхности, а также изменением этих параметров в процессе старения ПК из-за увеличения в слоях ПК концентрации атмосферных составляющих — кислорода, углерода и воды.

Наблюдается увеличение полной концентрации атмосферных примесей при возрастании пористости, причем в сильно пористом материале существенный вклад помимо химически адсорбированного кислорода, по-видимому, дают углерод и вода.

Приповерхностный слой пористого кремния толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$ имеет более высокую пористость, чем весь объем, и в силу этого обогащен атмосферными примесями.

Авторы признательны М.Г. Мильвидскому, В.Т. Бублику и С.И. Желудевой за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, J. Luminecs., **57**, 341 (1993).
- [2] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., **61**, 459 (1992).
- [3] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen. J. Appl. Phys., **70**, 422 (1991).
- [4] Р. Джеймс. *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей* (М., ИЛ, 1950).
- [5] D.E. Aspnes, J.B. Theeten. J. Appl. Phys., **50**, 4928 (1979).
- [6] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef. Phys. C: Sol. St. Phys., **17**, 6535 (1984).
- [7] A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi. Sol. St. Commun., **87**, 1 (1993).
- [8] K.H. Beckman. Surf. Sci., **3**, 314 (1965).
- [9] E.C. Freeman, W. Paul. Phys. Rev. B, **20**, 716 (1979).
- [10] G. Lucovsky, S.S. Chao, J. Yang, J.E. Tyler, W. Czubytyj. Phys. Rev. B, **28**, 3225 (1983).
- [11] *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, ed. by W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt (New Jersey, Noyes Publication, 1990).
- [12] М.А. Андреева, С.Ф. Борисова, С.А. Степанов. Поверхность, N 4, 5 (1985).
- [13] В.М. Синайский, В.И. Сиденко. ПТЭ N 6, 5 (1974).
- [14] Л.А. Смирнов, С.Б. Анохин. Оптика и спектроскопия, **48**, 574 (1980).
- [15] Y. Morin, L. Saviot, B. Champagnon, C. Esnouf, A. Halimaout. Thin Sol. Films, **255**, 188 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Full external X-ray reflection and infrared spectroscopy study of porous silicon and its ageing

L.A. Balagurov, V.F. Pavlov, E.A. Petrova, and G.P. Boronina

State Institute of Rare Metals,
109017 Moscow, Russia

Abstract *P*-type porous silicon was studied by x-ray reflectometry for the first time. Its critical angle of full external reflection and the reflection coefficient in the range of angles lesser than the critical angle are much smaller than *c*-Si. As the porosity increased, the critical angle decreased. During ageing of porous silicon the critical angle and the reflection coefficient increased. The data are attributed to much smaller electron density of porous silicon than *c*-Si and microgeometry of its surface and their change during ageing due to encreasing concentration of atmospheric components which were observed in infrared absorption spectra. As the porosity increased, the concentration of atmospheric impurities increased too, in the material of high porosity chemically adsorbed oxygen, carbon and water, apparently making a considerable contribution.

Fax: (7-095) 2333862 (Petrova)