

05;07

Некоторые характеристики пористого кремния (отражение, рассеяние, показатель преломления, микротвердость)

© В.И. Соколов, А.И. Шелых

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 24 июля 2007 г.

Пористый кремний, сформированный на поверхности монокристалла в результате его электрохимической эрозии, представляет собой композитный материал, в котором структура энергетических зон кремния деформирована, а показатель преломления существенно меньше.

PACS: 81.05.Rm

Кремний является основным материалом для полупроводниковой электроники. Доступность высококачественных монокристаллов и отработанная технология работы с ним стимулируют новые направления в исследованиях этого вещества.

Одно из них связано с изучением влияния электрохимической эрозии в растворах плавиковой кислоты на физические свойства кремния.

В формирующихся при этом слоях пористого кремния (ПК) обнаружена анизотропия проводимости [1], изменение диэлектрических [2] и оптических характеристик при введении в поры наполнителей [3]. Особенный интерес вызвало обнаружение фотолюминесценции в видимом диапазоне [4], которая, как недавно было показано [5], может быть значительно усилена путем модификации технологических приемов получения ПК. Объяснение последнего явления находят в предположении, что при электрохимической эрозии кремния на его поверхности образуется пленка силоксена [6].

Однако формирование ПК может не только сопровождаться изменением химической природы и структуры сорбированных на поверхности кремния слоев. Электрохимическая эрозия может приводить к формированию на поверхности кремниевой пластины нанокристаллитов [7],

имеющих иную ширину запрещенной зоны [8]. Это обстоятельство позволяет предположить, что в пористом кремнии и структура энергетических зон может быть иной.

Структура энергетических зон в исходном монокристаллическом кремнии формирует два интенсивных максимума в зеркальном спектре отражения при 4.55 и 3.4 eV (0.27 и 0.36 μm). Положение этих максимумов определяется фундаментальными характеристиками зонной структуры кристалла [9]. Для проверки возможного влияния на зонную структуру кремния электрохимической эрозии были измерены дифференциальные спектры отражения ряда образцов ПК, сформированного при комнатной температуре в водном растворе плавиковой кислоты (30%) при плотностях тока 10 и 50 mA/cm² на поверхности монокристаллических пластин КДБ-1 (111). В качестве реперных (образцов сравнения) использовались части этих же пластин, которые выдерживались в течение суток в том же растворе (чтобы сблизить характеристики сорбированных на поверхностях рабочих и реперного образцов слоев).

В данной работе исследовались спектральные характеристики зеркального отражения ПК относительно их реперных образцов, величина коэффициента отражения которых принималась за 100%. При таких дифференциальных измерениях исключаются экстремальные особенности в спектрах отражения кремния и ПК, если они наблюдаются при одних и тех же длинах волн, но их различие выделяется с большей точностью. Дифференциальный спектр зеркального отражения образцов ПК измерялся на воздухе при комнатной температуре. Относительно реперного образца был измерен и спектр отражения монокристаллического кремния КЭФ-20 (100), механически полированная поверхность которого никак предварительно не обрабатывалась. Результаты измерений приведены на рис. 1. Дифференциальный спектр отражения КЭФ-20 (100) в интервале длин волн 0.25–0.40 μm является горизонтальной линией, т. е. спектры отражения монокристаллических образцов одинаковы и независимы от природы сорбированных слоев, кристаллографической ориентации отражающей поверхности, характера и уровня легирования в этом интервале длин волн (в отличие от более длинноволновой части спектра) нет.

Дифференциальный же спектр отражения ПК имеет четко выраженный максимум при 0.33 μm (3.8 eV). Этот максимум совпадает с энергетическим зазором в зонной структуре кремния, который связывают с прямым переходом $\Gamma_2^1 - \Gamma_{25}^1$, и полученный результат можно

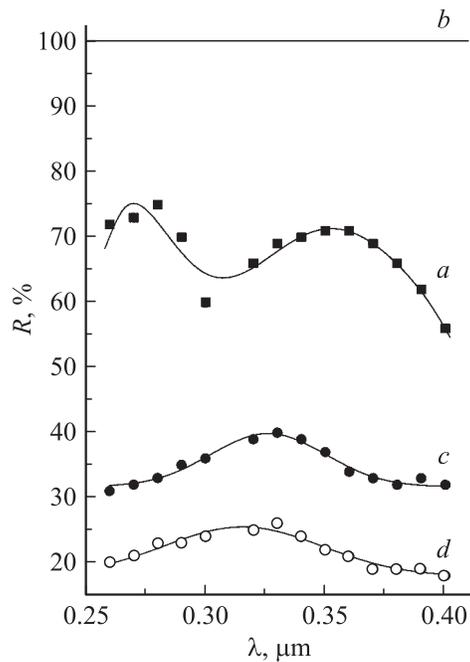


Рис. 1. *a* — спектр отражения реперного образца КДБ-1 (111); дифференциальные спектры отражения: *b* — КЭФ-20 (100), *c* — пористый кремний (10 mA/cm², 10 min), *d* — пористый кремний (50 mA/cm², 2 min).

рассматривать как свидетельство того, что электрохимическая эрозия вызывает некоторую деформацию зонной структуры кремния, в результате которой этот переход становится более активным. Этот результат совпадает с выводами работы [10], где отмечено влияние пористости кремния на его оптические свойства в области фундаментального поглощения света.

На рис. 1 представлен также спектр отражения реперного образца. Величина его коэффициента отражения не превосходит 75%, а после эрозии коэффициент зеркального отражения существенно снижается — до 10–30% в зависимости от режимов формирования ПК. Отметим, что на этом фоне абсолютное значение наблюдаемого в дифференциальном спектре отражения ПК экстремума при 0.33 μm составляет около 10%.

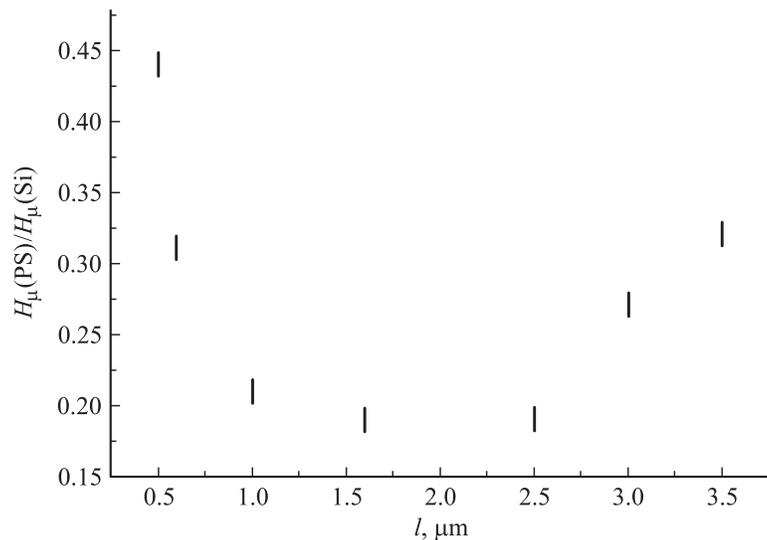


Рис. 2. Зависимость микротвердости пористого кремния (10 mA/cm^2 ; 10 min) от глубины вдавливания алмазной пирамидки.

Снижение величины коэффициента зеркального отражения может быть связано с несколькими причинами. Это уменьшение площади отражающей поверхности из-за пористости, изменение показателей преломления и поглощения и, наконец, рассеяние света поверхностью. Попытка определения изменения величины показателя преломления в результате эрозии с помощью эллипсометрии может оказаться некорректной. Как известно [11], входными параметрами в этом методе являются интенсивности зеркально-отраженного света различной поляризации от поверхности исследуемого образца. Ошибка в определении величины интенсивности увеличивается из-за наличия рассеянного света, и в нашем случае она достигала 30% (в интервале длин волн $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$). Оценка показателя преломления по угловой зависимости отражения поляризованного света (угол Брюстера) показала, что в наших образцах ПК его величина (1.54) более чем вдвое уменьшается по сравнению с монокристаллом.

Этот результат согласуется с опубликованными данными [12], согласно которым показатель преломления и диэлектрическая постоянная

тонких пленок ПК уменьшаются с ростом пористости пленок. При изменении пористости от 0.4 до 0.6 изменения показателя преломления и диэлектрической постоянной достигают 35%.

В результате электрохимической эрозии резко изменяются и механические свойства кремния, интегральной характеристикой которых является микротвердость (H_{μ}). По сравнению с монокристаллическим кремнием микротвердость ПК уменьшается примерно на порядок. На рис. 2 показано изменение микротвердости ПК, сформированного при 10 mA/cm^2 в течение 10 min (отнесенное к микротвердости монокристалла) при разных нагрузках. Видно, что с увеличением глубины вдавливания алмазной пирамидки в образец ее величина вначале падает, а затем растет. Такое изменение микротвердости свидетельствует о сложной структуре формируемого пористого слоя, который представляет собой некий слоистый композит. Физические параметры этого композита зависят от пористости и могут изменяться в широких пределах [13].

Пористый кремний представляет собой пример материала, изготовленного путем внешнего воздействия на кристалл и обладающего новыми физическими свойствами. Эти свойства ПК (химическая активность пористого слоя, широкий диапазон размеров пор и толщин кристаллических стенок) обуславливают незатухающий интерес к его исследованиям, которые, по-видимому, получают новый импульс в связи с обнаружением в сильно легированном кремнии сверхпроводимости [14].

Работа частично выполнена при финансовой поддержке грантами в рамках Подпрограммы № 2 Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ (ОФН-5).

Список литературы

- [1] *Borini S., Boarina L., Armato G.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. N 13. P. 132111.
- [2] *Shin-Ichiro Kuroki, Takamara Kikkawa.* // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 8. P. G759–G764.
- [3] *Oton C.I., Navarra-Urrios D., Capuj N.E.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 1. P. 011107-3.
- [4] *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 5. P. 11024.

- [5] *Adachi S., Kubota T.* // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007. V. 10. N 2. P. H39–H42.
- [6] *Woggon U.* *Optical properties of semiconductor quantum dots*. Springer Tracts in Modern Physics. 1996. V. 136. 252 p.
- [7] *Калмыков А.Е., Сорокин Л.М., Григорьев Л.В.* и др. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1316–1322.
- [8] *Вентер Е.Ф., Голупей Р.Ю., Матвеева Л.О.* // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2001. В. 36. С. 199–212.
- [9] *Philipp H.R., Erenreich H.* // *Phys. Rev.* 1961. V. 129. N 4. P. 1550–1560.
- [10] *Соболев В.Вал., Тимонов А.П., Соболев В.В.* // *Неорганич. матер.* 2003. Т. 39. В. 4. С. 391–394.
- [11] *Antonin Vasicek.* *Tables of Determination of Optical Constants From of the Intensities of Reflection Light*. NCA VED. Praga, 1964. 67 p.
- [12] *Ting C.Y., Sheu H.S., Wu W.F., Wan B.Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154 (1). P. G1–G5.
- [13] *Reece P.J., Lerondel G., Zheng W.H.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. N 26. P. 4895–4897.
- [14] *Bustarret E., Marcenat C., Achatz P.* et al. // *Nature*. 2006. V. 44. P. 465–468.