

05;06;07

Модификация пористого кремния в результате лазерного воздействия

© Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.П. Бурцев,
А.Е. Калмыков, Л.В. Григорьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: aekalm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 июня 2007 г.

Проведены эксперименты по отжигу поверхностного слоя пористого кремния излучением импульсного ИК-лазера. Методами инфракрасной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследован характер модификации поверхности образца. Показана возможность получения таким способом Si:SiO₂ композита.

PACS: 81.05.Cy, 81.05.Rm, 81.05.Zx, 81.07.Bc

Известно, что нанокompозитные материалы могут обладать физическими свойствами, отличными от свойств составляющих их компонентов [1]. Так, например, с уменьшением размеров полупроводника до размеров нанокластера увеличивается запрещенная зона, при этом может произойти изменение типа проводимости [2]. Пористый кремний, являющийся наноструктурированным материалом, может использоваться для создания элементов оптоэлектроники [3–5]. Одним из способов получения кремниевого нанокompозита является термическое окисление пористого кремния [6], в результате которого получается диэлектрическая матрица с включениями нанокластеров кремния. Полученный таким образом композит совместим с существующей кремниевой технологией, что может обеспечить формирование на поверхности кремниевой пластины в едином технологическом цикле как сенсорных областей, так и схем усиления и обработки сигнала.

Однако, с технологической точки зрения, гораздо более привлекательным является использование для окисления пористого кремния излучения импульсного ИК-лазера. В этом случае энергия излучения поглощается на выделенном участке поверхности образца в приповерхностном слое без существенного нагрева всей пластины и поэтому

нет необходимости маскирования областей, не подлежащих окислению. Кроме того, ожидается, что затраты времени на окисление будут на порядок меньше. Данная работа посвящена изучению изменения (модификации) пористого слоя в результате импульсного лазерного воздействия.

В задаче окисления слоя пористого кремния лазерным излучением на первый план выступает выбор длины волны лазера и режима воздействия излучения на поверхность. Недостатком наиболее часто применяемого для обработки поверхности полупроводниковых материалов Nd–ИАГ-лазера является близость длины волны его излучения ($1.064\ \mu\text{m}$) к краю основной полосы поглощения кремния и, как следствие, высокой чувствительности величины эффективного коэффициента поглощения к неконтролируемым изменениям структуры поверхностного слоя образца или его температуры.

Технологически удобным для обработки является газовый лазер на углекислом газе с выходным излучением в диапазоне $9.4\text{--}10.6\ \mu\text{m}$, работающий как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Основным механизмом взаимодействия излучения такого источника с кремнием является поглощение света свободными носителями, и, как следствие, величина коэффициента поглощения при комнатной температуре невелика. Однако повышение температуры Si до 400 К сопровождается резким, более чем на порядок увеличением поглощения. Это обстоятельство так же, как и в случае Nd–ИАГ-лазера, приводит к высокой чувствительности результатов воздействия излучения к тепловому режиму образца.

Нами был использован импульсный электроразрядный лазер на фтористом водороде с длительностью оптического импульса $80\text{--}100\ \text{ns}$, спектральный диапазон многолинейчатого излучения $2.65\text{--}3.1\ \mu\text{m}$. На поверхности образца с помощью оптической системы формировалось пятно с размерами $0.5 \times 3\ \text{mm}$, средняя по пятну плотность энергии излучения составляла $5\text{--}7\ \text{J}/\text{cm}^2$ (плотность мощности $50\text{--}70\ \text{MW}/\text{cm}^2$). Выбор этой величины определяется условием отсутствия видимой плазмы на поверхности, образование которой наблюдалось при плотности излучения на образце $\geq 10\ \text{J}/\text{cm}^2$ и сопровождалось полным уничтожением поверхностного слоя в зоне воздействия с образованием видимого невооруженным глазом кратера. Согласно приведенным в [7] данным, порог объемного разрушения кремния при близких к нашему случаю условиях по длине волны излучения и длительности импульсов

(YAG:Er 3+ - лазер, $2.94 \mu\text{m}$, 100 ns) составляет 15 J/cm^2 (150 MW/cm^2). Следует отметить, что порог поверхностной аморфизации кремния при воздействии коротких (20–50 ps) импульсов лазерного излучения видимого диапазона близок к 10 GW/cm^2 [8].

Для получения на поверхности пористого кремния протяженной зоны $3 \times 9 \text{ mm}$, что необходимо для регистрации спектра поглощения, образец облучался серией лазерных импульсов так, что после каждого импульса пластина кремния смещалась с помощью микрометрической подвижки на 0.37 mm . Поскольку ширина пятна на образце составляет 0.5 mm , такой режим воздействия обеспечивает близкую к однородной засветку поверхности пористого кремния со средней по всей зоне воздействия плотностью энергии $5\text{--}7 \text{ J/cm}^2$.

Спектральные свойства исследуемых слоев кремния в данной работе анализировались методами абсорбционной ИК-спектроскопии, а также ИК-рефлектометрии, с использованием Фурье-спектрофотометра IFS-28 фирмы Bruker. Для получения данных по спектральной зависимости коэффициента отражения поверхности в оптический канал спектрофотометра вводился специально изготовленный зеркальный рефлектометрический узел. Калибровка по абсолютной величине коэффициента отражения осуществлялась с помощью эталонного зеркала с золотым покрытием.

В данной работе пористый слой приготавливался с помощью анодного травления пластины монокристаллического кремния КДБ-10 ориентации (111) в растворе HF в горизонтальном реакторе при естественном освещении и плотности тока 10 mA/cm^2 . Длительность травления составляла 5 min. Затем образец высушивался в течение часа в гелии марки ВЧ при 150°C с последующей откачкой при давлении 1 Pa в течение 20 min. Толщина пористого слоя ($\sim 5 \mu\text{m}$) определялась на основе снимков, полученных с поперечного скола образца на сканирующем электронном микроскопе CamScan Series 4 DV100.

Структура образца после модификации пористого слоя исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 125 kV. Для этого образец предварительно утоньшался стандартным химико-динамическим методом в растворе CP-8 со стороны, противоположной пористому слою, до образования прозрачного окошка. С помощью оптического микроскопа в окошке была обнаружена тонкая прозрачная пленка в приповерхностном слое. Заметна она и невооруженным глазом при наблюдении отражения

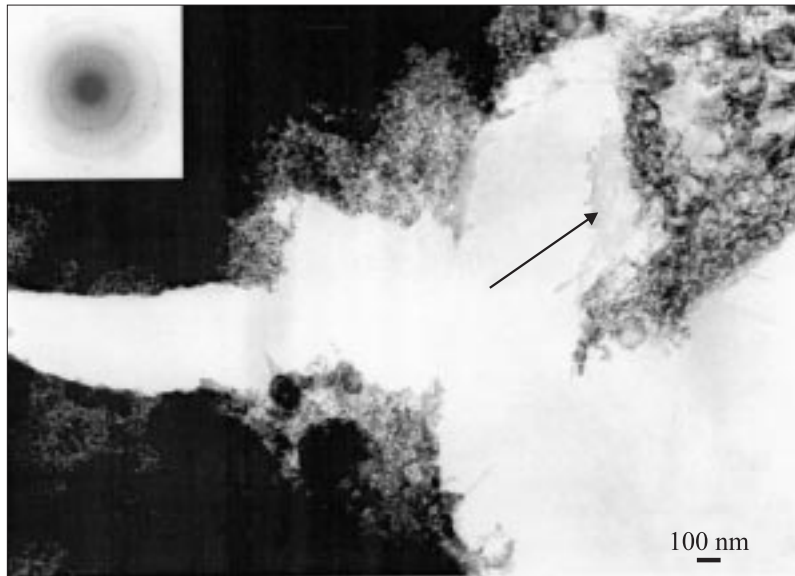


Рис. 1. Электронная микрофотография модифицированного пористого слоя в поликристаллическом состоянии. Стрелка указывает пленку окисла кремния.

образцом света в видимой области. В электронном микроскопе образец заряжался, тем не менее пленка оказалась прозрачной для электронов, следовательно ее толщина была порядка 100 nm. Отдельные ее участки видны на электронной микрофотографии (рис. 1). Зарядка исходного пористого слоя выявлена не была. Отсюда можно сделать вывод, что пленка — результат лазерной модификации. На микрофотографии видно, что пористая структура образца после лазерного воздействия сохранилась. Микроэлектроннограмма от этого участка состоит из резких колец кремния. Это означает, что сам слой перешел в поликристаллическое состояние. Можно предположить, что, благодаря кратковременности лазерного нагрева, стенки пор успели расплавиться и снова закристаллизоваться, но не успели слиться друг с другом. Другие участки образца остались в монокристаллическом состоянии (рис. 2). На соответствующей микроэлектроннограмме рефлексы несколько размыты, что можно объяснить частичной аморфизацией, возникшей в результате анодного травления [9].

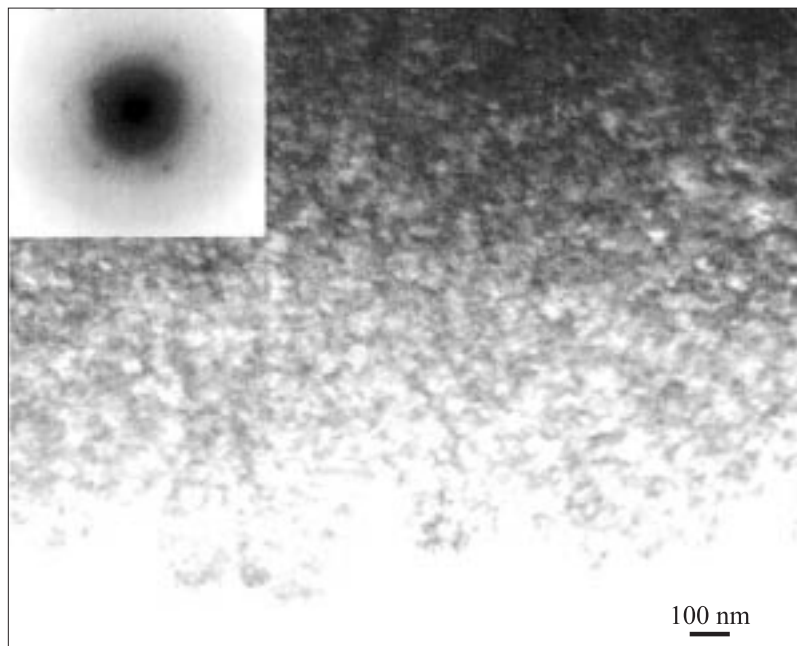


Рис. 2. Электронная микрофотография модифицированного пористого слоя в монокристаллическом состоянии.

Исследование обработанных лазером образцов методом ИК-спектроскопии показало значительное увеличение интенсивности полосы поглощения окисла кремния (рис. 3), что, с учетом вышеизложенных данных микроскопии, позволяет сделать вывод о том, что произошло частичное окисление пористого слоя.

Для оценки эффективной толщины, на которую произошло окисление поверхностного слоя, на первом этапе определялась величина пористости P по измеренной суммарной толщине пористого слоя ($5 \mu\text{m}$) и периоду интерференционной картины в спектрах поглощения образцов до их обработки лазерным излучением. Оценка производилась с использованием соотношения Лорентц–Лоренца на основе литературных данных о показателе преломления кремния $n = 3.45$ [7]. Использовался тот факт, что размеры пор существенно меньше длины волны ИК-излучения (рис. 1, 2) и пористый слой кремния для анализирующего

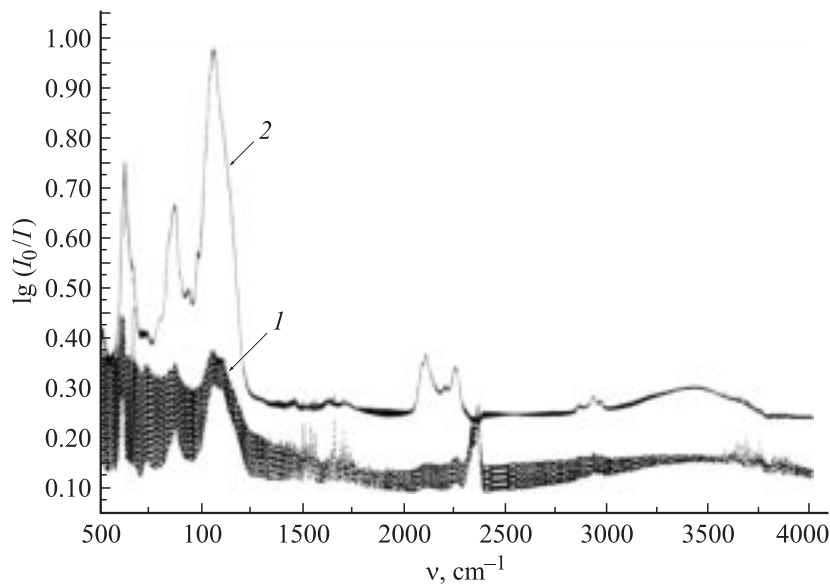


Рис. 3. Спектры поглощения пористого кремния в инфракрасном диапазоне. I_0 , I — интенсивности соответственно падающего и прошедшего сквозь образец ИК-излучения. 1 — пик поглощения окисла кремния в исходном образце, 2 — после лазерной модификации.

излучения является сплошным. Далее, для оценки эффективной толщины окисленного слоя пористого кремния были использованы в качестве калибровочных спектры поглощения термически окисленного кремния. Толщина окисной пленки ($1.57 \mu\text{m}$) для одного из таких образцов была определена из периода интерференционной картины (2050 cm^{-1}) в спектре поглощения и литературных данных [7] о показателе преломления SiO_2 ($n = 1.55$). Далее нормированная на $1.57 \mu\text{m}$ величина интегрального поглощения по полосе окисла ($\nu_{\text{max}} = 1096 \text{ cm}^{-1}$) и была использована для количественной оценки эффективной толщины окисленного с помощью лазера слоя пористого кремния, которая составила $\delta = 0.56 \mu\text{m}$. Оценка геометрической толщины δ_1 окисленного слоя пористого слоя при известной величине пористости P была произведена с помощью соотношения $\delta_1 = \delta(1/1 - P) = 2.15 \mu\text{m}$.

Вышеизложенные результаты позволяют предложить следующую модель модификации пористого слоя. Как уже упоминалось, в пористом

слое присутствует аморфный кремний. Причем его доля растет по мере приближения к поверхности, подвергнутой анодному травлению [9]. Разумно предположить, что в ходе лазерной обработки в первую очередь модифицируется именно он. В приповерхностном слое, толщиной в несколько десятков нанометров, где его доля максимальна, происходит окисление и коалесценция стенок пор. Так образуется приповерхностная пленка. Однако толщина окисленного слоя существенно больше: $\delta = 0.56 \mu\text{m}$. Это указывает на то, что процесс окисления прошел на стенках пор на существенно большую глубину без их разрушения. Величина δ_1 и дает оценку толщины модифицированного слоя. Таким образом, мы получили Si:SiO₂ композит толщиной порядка δ_1 .

Работа поддержана Подпрограммой № 2 Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ и Программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ (ОФН-5).

Список литературы

- [1] Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. С. 224.
- [2] Венгер Е.Ф., Голипей Р.Ю., Матвеева Л.О. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2001. В. 36. С. 199.
- [3] Das B., McGinnis S.P. // Semicond Sci. Technol. 1999. V. 14. P. 998.
- [4] Balagurov L.A., Bauliss S.C., Orlov A.F., Unal B., Yarkin D.G. // Abstracts. Int. Conf. „Porous Semiconductors — Science and Technology“. Madrid, Spain, 2000. P. 53.
- [5] Gullis A.G., Ganam L.T., Calcott P.D.J. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 909.
- [6] Соколов В.И., Сорокин Л.М., Калмыков А.Е. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1316.
- [7] Абельситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А., Новицкий Л.А. и др. // Под общ. ред. Г.А. Абельситова. Технологические лазеры: Справочник. Т. 2. М.: Машиностроение, 1991. С. 544.
- [8] Алфёров Ж.И., Ковальчук Ю.В., Погорельский Ю.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1069.
- [9] Pascual L., Martín-Palma R.J., Martínez-Duart J.M. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 251921.