

УДК 621.382

ЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.З. АДАМЯН, З.Н. АДАМЯН, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 3 ноября 2004 г.)

Предлагается новый, простой, емкостный, неразрушающий экспресс-метод качественного выявления основных параметров пористого кремния – толщины слоя, интегральной пористости и диэлектрической проницаемости. Метод основан на двух измерениях емкости структуры металл/пористый кремний/монокристаллический кремний/металл (M/PS/c-Si/M) – в одном случае с порами, заполненными воздухом, а в другом – заполненными органическим соединением с большим значением диэлектрической проницаемости. Сравнение результатов, полученных методами шарового шлифа и взвешивания образцов до и после анодирования, с данными емкостных измерений, проведенных на тех же образцах до их разрушения, выявило достаточно хорошее согласие данных, полученных этими методами.

1. Введение

В последние годы большое внимание исследователей уделяется изучению оптоэлектронных свойств пористого кремния (PS) с целью их применения не только в оптоэлектронике, но и, в первую очередь, в микроэлектронике [1]. Известно, что кремний – основной базовый материал современной полупроводниковой промышленности и микроэлектроники и вся технологическая оснастка рассчитана на кремний. С этой точки зрения PS и приборы на его основе совместимы с интегральной технологией. На их основе в едином технологическом цикле возможно создание кремниевых светодиодов и больших интегральных схем с оптоэлектронными свойствами. Однако, развитая поверхность PS, регулируемая и большая ширина запрещенной зоны, малый эффективный коэффициент преломления позволяют использовать этот материал и в других областях, таких как химические сенсоры и антиотражающие покрытия кремниевых солнечных элементов (например, в [1-8]).

Микроструктурные и физические характеристики PS, такие как толщина, объемная пористость, удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам, диэлектрическая проницаемость и коэффициент преломления прямо зависят от различных условий получения: например, от состава электролита, плотности тока анодизации, времени травления, освещения [1,9-11]. Кроме того, параметры слоев PS зависят и от свойств самой кремние-

вой основы – типа проводимости, уровня легирования и ориентации кристаллов. Многочисленные и самые разнообразные возможности применения PS вызывают большой интерес к разработкам новых или модифицированных оперативных неразрушающих методов контроля микроструктурных характеристик поверхности [3,12-14].

Толщину и пористость слоя PS можно определять и с помощью самых современных атомно-силовых, туннельных и электронных микроскопов, а также эллипсометрией [15-17]. Все эти методы достаточно сложны, хороши для детального исследования уже полученных образцов с оптимальными характеристиками. Однако при разработке технологии изготовления слоев PS для различного применения с разными требованиями к параметрам PS необходим неразрушающий метод экспресс-контроля основных параметров макроскопического количества вещества или получение интегральной информации о пористости и толщине свежизготовленного слоя PS для оперативной корректировки технологических режимов получения структур со слоем PS. Указанные параметры можно определять и с помощью измерения емкости этих структур. Однако, как показано в [3,4,12], для определения пористости необходимо знать толщину слоя или наоборот – толщину слоя можно установить, зная значение пористости. Так, в [3,4] толщина слоя определялась по интерференционным максимумам спектров отражения слоев PS. Это создает дополнительные неудобства, и к тому же далеко не всегда регистрируется соответствующая интерференционная картина на кривых спектров отражения, в том числе, и в первую очередь, из-за малой толщины слоя PS. Для точного определения толщины слоя PS данным методом необходимо знать величину коэффициента преломления, прямо зависящего от диэлектрической проницаемости или, соответственно, от пористости слоя. Известно, например, что пористый кремний, в зависимости от режимов электрохимической обработки, степени легирования исходного кремния донорными или акцепторными примесями, состава электролита и т.д., может иметь широкий диапазон пористости – от 2 до 85% [1,9-11].

Ниже предлагается способ получения информации об интегральной пористости, толщине и диэлектрической проницаемости слоя PS с помощью двух измерений емкости структур – в воздухе и в насыщенных парах органических соединений с возможно большим значением ϵ (например, метилового спирта).

2. Метод определения интегральной пористости и толщины слоя пористого кремния измерениями емкости структур

Согласно механизмам образования пористого кремния и экспериментальным данным о морфологии слоев PS [1,9,18], пористый слой может быть представлен в виде структуры с цилиндрическими порадами одинаковой длины, пронизывающими кремниевый остов.

Известно также [4,8], что согласно модели плоско-параллельного конденсатора, емкость полупроводника (кремния) со слоем пористого кремния равна

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \frac{A}{d}, \quad (1)$$

где A – площадь контактов образца, d – расстояние между контактами (в нашем случае – толщина слоя PS), ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ_{eff} – диэлектрическая проницаемость слоя пористого кремния,

$$\epsilon_{eff} = (1 - \alpha) \epsilon_{Si} + \alpha \epsilon_{air}. \quad (2)$$

Здесь α – пористость слоя PS (часть объема пористого слоя, занятого порами, а $1 - \alpha$ – соответственно, часть объема, занятого кремниевыми кристаллитами), а ϵ_{air} и ϵ_{Si} – диэлектрические проницаемости воздуха и кремния.

На рис.1 представлена модель такого конденсатора. Здесь C_{air} и C_{Si} – емкости параллельно включенных конденсаторов, состоящих из пор, заполненных воздухом, и нанокристаллитов кремния. Видно, что одним измерением емкости невозможно определить толщину слоя d и пористость α . Эта задача решается двумя измерениями емкости структур – в сухом воздухе и с порами, заполненными некоей средой, желательно с сильно отличающейся от ϵ_{air} величиной диэлектрической проницаемости. Такой средой могут быть сконденсированная вода ($\epsilon = 81$) или хорошо смачивающие нанопоры спирты, например, метиловый ($\epsilon_m = 32.63$).

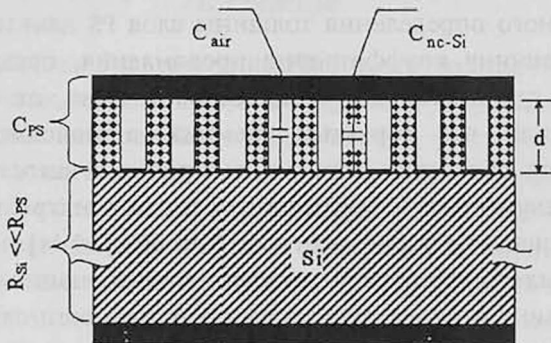


Рис.1. Модель конденсаторной структуры M/PS/c-Si/M.

Емкости, измеренные в воздухе и, для определенности, в атмосфере насыщенных паров метилового спирта, можно записать следующим образом:

$$C_{PSa} = \frac{\epsilon_0 A}{d} [(1 - \alpha) \epsilon_{Si} + \alpha \epsilon_{air}], \quad (3)$$

$$C_{PSm} = \frac{\epsilon_0 A}{d} [(1 - \alpha) \epsilon_{Si} + \alpha \epsilon_m]. \quad (4)$$

Разделив (4) на (3), получим

$$\frac{C_{PSm}}{C_{PSa}} = k = \frac{(1-\alpha)\epsilon_{Si} + \alpha\epsilon_m}{(1-\alpha)\epsilon_{Si} + \alpha\epsilon_a}, \quad (5)$$

откуда, решая (5) относительно α , легко получить следующее выражение:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{Si}(k-1)}{k(\epsilon_{Si} - \epsilon_a) + (\epsilon_m - \epsilon_{Si})}. \quad (6)$$

Если измеряемые емкости C_{PSa} и C_{PSm} одинаковы, или $k=1$, то $\alpha=0$, т.е. нет пористости; $\alpha=1$ (или пористость 100%), когда $k = \epsilon_m / \epsilon_{air}$ или $k = \epsilon_m$. Толщина слоя PS d определяется по разности значений C_{PSm} и C_{PSa}

$$C_{PSm} - C_{PSa} = \Delta C = \frac{\epsilon_0 A}{d} (\epsilon_m - \epsilon_{air}) \alpha, \quad (7)$$

откуда

$$d = \frac{\epsilon_0 A (\epsilon_m - \epsilon_{air})}{C_{PSm} - C_{PSa}} \alpha. \quad (8)$$

Зная величину α , из (2) легко определить и эффективную диэлектрическую проницаемость слоя пористого кремния.

Таким образом, путем измерений емкости структуры M/PS/c-Si/M в воздухе и в среде с другим значением диэлектрической проницаемости (например, в метаноле) и подстановкой измеряемых величин C_{PSa} и C_{PSm} в выражения для α и d — (6) и (8), соответственно, можно найти среднее значение пористости и толщину слоя пористого кремния исследуемых образцов. Подставляя полученное значение α в (2), нетрудно определить величину диэлектрической проницаемости слоя пористого кремния ϵ_{eff} .

3. Эксперимент и обсуждение результатов

3.1. Изготовление образцов

Образцы для измерений изготавливались на основе пластин кремния n -типа проводимости с ориентацией $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, с удельным сопротивлением 5 и 10 Ом·см, соответственно, а также p -кремния, с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Общая толщина монокристалла кремния составляла 400 мкм. После создания тылового омического контакта, часть образцов отбиралась для создания слоев пористого кремния методом электрохимического анодирования. Процесс анодирования проходил в гальваностатическом режиме при токах от 2,5 до 100 мА·см⁻², в течение от 10 до 300 секунд под УФ излучением ртутной лампы (при работе с пластинами n -типа), проходящим через фильтр УФС-6 с полосой пропускания 330-380 нм. Использовался стандартный электролит HF:C₂H₅OH:H₂O, в соотношении 1:2:1. Непосредственно после анодизации образцы опускались в ванну с фтористоводородной

кислотой для удаления остаточных оксидов кремния. Далее образцы промывались в этиловом или метиловом спирте и осушались в потоке сухого азота.

Для измерения емкости, так же как и в [19], на лицевую поверхность образцов с созданным слоем PS методом вакуумного напыления наносились полупрозрачные слои алюминия ($\sim 0,1$ мкм). Напыление проводилось через маску под скользящим углом. Такой угол наклона подложки относительно горизонтали обеспечивал осаждение алюминия на верхушки кремниевых столбиков в слое PS, что необходимо для обеспечения доступа насыщенных паров метилового спирта и конденсата во внутрь пор. Размеры контактов были $2 \times 0,5$ мм.

3.2. Результаты измерений

Измерения емкости проводились в малосигнальном (25 мВ) режиме синусоидального сигнала на фиксированных частотах 1 кГц и 1 МГц при нулевом смещении, используя цифровые измерители L, C, R E7-8 и E7-12.

Кривая зависимости $\alpha(C_{PSm}/C_{PSa})$ (6), представленная на рис.2, позволяет оперативно определять пористость слоя PS.

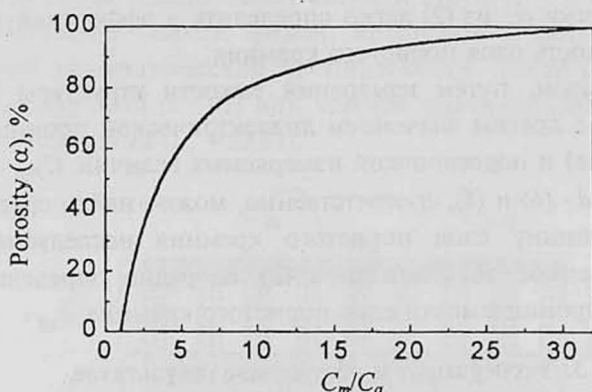


Рис.2. Зависимость пористости слоя PS от отношения величин емкостей структуры, измеренных в воздухе и в атмосфере насыщенных паров метилового спирта.

Были проведены измерения на образцах с фотолюминесценцией и без нее. Измерялись значения емкостей структур в насыщенных парах метанола и в воздухе. Получены значения для α 57% и 33%, соответственно. Затем, подставляя полученные значения α в (8) и (2), рассчитывались толщина слоя d и диэлектрическая проницаемость ϵ_{eff} , соответственно. А зная ϵ_{eff} , легко определить коэффициент преломления n слоя PS (согласно $n = \sqrt{\epsilon_{eff}}$).

В нашем эксперименте в качестве конденсата для заполнения пор выбор пал на метиловый спирт. Чем обусловлен такой выбор? Казалось бы, более привлекательна вода с ее высоким значением диэлектрической проницаемости. Однако, высокое значение силы поверхностного натяжения воды (в 3.2 раза превышающая этот параметр для метилового спирта), плохая смачи-

ваемость поверхности PS и, тем самым, неудовлетворительное заполнение пор конденсатом, делают предпочтительнее использование спиртов для данной цели, в частности, метилового спирта с относительно высоким значением ϵ . В пользу выбора метилового спирта свидетельствуют и другие факты. Так, например, в [11,20] показано, что в процессе сушки слоев PS после анодизации, на границе раздела жидкость-газ внутри пор перепад давлений достигает значений нескольких МПа. Поэтому, с целью уменьшения давления на стенки пор, рекомендуется после анодизации образцы промывать не водой, а этиловым или метиловым спиртом. Кроме того, наши предыдущие опыты, связанные с созданием сенсоров влажности, работающих при высоких температурах, в том числе и на основе структур со слоями PS [21], также показали, что в ряде случаев (в зависимости от параметров PS) после воздействия насыщенными парами воды образцы претерпевают необратимые изменения. Таким образом, рассматриваемый выше метод при использовании насыщенных паров воды становится разрушающим. Этим можно объяснить и сравнительно слабую чувствительность сенсоров паров органических соединений на основе структур со слоем PS к воздействию паров воды [5], хотя и величины дипольных моментов молекул исследуемых в указанной работе соединений не намного отличаются от значения дипольного момента молекул воды.

Результаты измерений и расчетов параметров слоев пористого кремния исследованных двух характерных образцов представлены ниже в таблице 1.

Табл.1.

Параметры	Образец с ФЛ	Образец без ФЛ
C_{PSm} , нФ	420	230
C_{PSa} , нФ	100	100
α , %	57	33
d , мкм	0.5	0.7
ϵ_{eff}	5.64	8.2
n	2.37	2.86

Для проверки методики толщина и пористость слоев PS определялись также гравиметрически, с использованием шарового шлифования этих же образцов.

Образцы со сравнительно толстым слоем PS выбирались, согласно результатам анализа параметров PS, уже определенных с помощью измерений емкостей. Кроме того, образцы отбирались по виду их ВАХ (по наличию выпрямляющей характеристики), а также по наличию или отсутствию фотолуминесценции, косвенно свидетельствующей о реализации наноструктуры. Для точного определения глубины залегания гетероперехода или толщины слоя PS использовался оптический микроскоп МЕТАМ-1 с расширителем МОВ-1-16". Гравиметрически, двумя взвешиваниями образца до и после ано-

дизации, при известной толщине слоя PS, пористость определяется следующим образом. Предварительно взвешиванием определяется масса образца до анодизации, которая в общем случае равна

$$m_1 = \rho_{Si} l S, \quad (10)$$

где ρ_{Si} – плотность кремния, l – толщина пластины монокристаллического кремния, S – площадь поверхности. После анодизации имеем структуру со слоем PS толщиной d и массой m_2 , равной

$$m_2 = \rho_{Si}(1-d)S + \rho_{Si}(1-\alpha)dS. \quad (11)$$

Отнимая (11) от (10), получим значение пористости

$$\alpha = (m_1 - m_2) / \rho_{Si} d S. \quad (12)$$

Таким образом, определяя d методами шарового или косого шлифа, двумя взвешиваниями образца определяется пористость слоя PS.

Толщины слоев PS двух образцов, определенные методом шарового шлифа, были равны 0.5 мкм и 0.7 мкм, а пористость, рассчитанная по формуле (12), оказалась равной 55% и 30%, соответственно.

Сравнение данных, полученных двумя методами для тех же образцов, выявило достаточно хорошее совпадение результатов, со средним отклонением около 5%.

4. Заключение

Таким образом, нами разработан новый неразрушающий экспресс-метод для выявления основных параметров слоев пористого кремния с помощью двух измерений емкости структур – в воздухе и с порами, заполненными конденсированной средой с сильно отличающейся от воздуха диэлектрической проницаемостью. С помощью этого метода с достаточной точностью определяются интегральная пористость и толщина слоя пористого кремния, его диэлектрическая проницаемость и показатель преломления. Проведено сравнение результатов, полученных с помощью взвешивания образцов до и после анодирования, с расчетными данными, полученными из емкостных измерений. Выявлено достаточно хорошее согласие между данными, полученными двумя указанными методами.

Работа выполнена в рамках республиканской целевой научной программы “Полупроводниковая наноэлектроника” (код-041030).

ЛИТЕРАТУРА

1. Silicon Photonics. Eds. L. Pavesi, D.J. Lockwood. Topics Appl. Phys., **94**, 1-392 (2004), Springer-Verlag, Berlin, 2004.
2. Z.N.Adamian, A.P.Hakhoyan, V.M.Aroutiounian, R.S.Barseghian, K.Touryan. Solar Energy Materials & Solar Cells, **64**, 347 (2000).
3. Z.N.Adamian, V.M.Aroutiounian, A.P.Hakhoyan, R.S.Barseghian, K.Touryan. Proc. SPIE on Solar and Switching Materials, San-Diëgo, USA, 1-2 August 2001, **4458**, 1-9 (2001).

4. V.M.Aroutiounian et al. *Thin Solid Films*, 403-404, 517 (2002).
5. V.M.Aroutiounian, Kh.S.Martirosian, P.Sookiassian. *J. Phys. D., Appl. Phys.*, 37, L1 (2004).
6. M.J.Sailor, in: *Properties of Porous Silicon*, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, p.364, 1997.
7. V.M.Aroutiounian, A.P.Hakhoyan, A.Z.Adamyan, Z.N.Adamian, R.S.Barseghyan. In *Proc. of the Eurosensors XVII*, Guimaraes, Portugal, p.400, 2003.
8. L.Pancheri, C.J.Oton, Z.Gaburro, G.Soncini, L.Pavesi. *Sensors and Actuators*, B 97, 45 (2004).
9. W.Theiss. *Surface Science Reports*, 29, 91 (1997).
10. V.M.Aroutiounian, M.Zh.Ghoolinian. In *Proc. SPIE Conf. on Engineered Nanostructural Films and Materials*, Denver, 3790, p.55, 1999.
11. O.Bisi, S.Ossicini, L.Pavesi. *Surface Science Reports*, 38, 1 (2000).
12. L.Kore, G.Bosman. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 57, 31 (1999).
13. Е.А.Тутов, А.Ю.Андрюков, Е.Н.Бормонтов. *ФТП*, 35, 850 (2001).
14. S.Lazarouk, P.Jaguero, S.Katsouba, G.Maiello, S.La Monica, G.Masini, E.Proverbio, A.Ferrari. *Thin Solid Films*, 297, 97 (1997).
15. T.Yu, R.Laiho, L.Heikkila. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 12, 2437 (1994).
16. J.D.Holmes, K.J.Ziegler, R.Ch.Doty, L.E.Pell, K.P.Johnston, B.A.Korgel. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3743 (2001).
17. V.A.Makara, V.A.Odarych, O.V.Vakulenko, O.I.Dacenko. *Thin Solid Films*, 342, 230 (1999).
18. P.Kleimann, J.Linnros, S.Petersson. *Materials Science and Engineering*, B69-70, 29 (2000).
19. З.О.Мхитарян, А.А.Шатверян, А.З.Адамян, В.М.Арутюнян. *Изв. НАН Армении, Физика*, 39, 173 (2004).
20. E.A.Ponomarev, C.Levy-Clement. *J. Electrochem. Soc. Lett.*, 1, 1002 (1998).
21. А.С.Степанян, В.М.Арутюнян, З.Н.Адамян, А.З.Адамян, В.Г.Бархударян. *Изв. НАН Армении, Тех. науки*, 58, 519 (2004).

ԾԱԿՈՏԿԵՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՈՒՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴ

Ա.Ձ. ԱԴԱՄՅԱՆ, Զ.Ն. ԱԴԱՄՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Առաջարկված է ծակոտկեն սիլիցիումի հիմնական պա րամետրերի՝ շերտի հաստության, ծակոտկենության և դիէլեկտրական թափանցելիության որոշման նոր պարզ ունակային չբայթա-յող արագընթաց մեթոդ: Մեթոդը հիմնված է մետաղ/ծակոտկեն սիլիցիում/միաբյուրեղային սիլիցի-ում/մետաղ (M/PS/c-Si/M) կառուցվածքների ունակության երկու չափումների վրա. առաջինը՝ երբ ծակոտիների մեջ օդ է, իսկ մյուսը՝ երբ ծակոտիները լցված են բարձր դիէլեկտրական թափան-ցելիությամբ օժտված օրգանական միացությամբ: Անողավորումից առաջ և հետո գրավիմետ-րական և զնդահղման մեթոդներով ստացված արդյունքների համեմատումը նույն մնուշներից մինչ իրենց բայթայվելը ունակային չափումներով ստացված տվյալների հետ ի ցույց է բերել բա-վականին լավ համապատասխանություն:

CAPACITANCE METHOD FOR DETERMINATION OF POROUS SILICON PARAMETERS

A.Z. ADAMYAN, Z.N. ADAMIAN, V.M. AROUTIOUNIAN

A new simple capacitance non-destructive express-method for determination of porous silicon basic parameters – layer thickness, porosity and dielectric permittivity is proposed. The method is based on the two measurements of the capacitance of metal/porous silicon/mono-crystalline silicon/metal (M/PS/c-Si/M) structure – in one case with pores filled by air, and in other case those filled by an organic compound with high value of the dielectric permittivity. The comparison of results obtained by the ball lap and gravimetric techniques before and after anodization with data of the capacitance measurements carried out with the same samples prior to theirs destruction shows sufficiently good agreement of data.