ЭНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Л.В. Григорьев

# КРЕМНИЕВАЯ ФОТОНИКА

# Учебно-методическое пособие по лабораторным работам



Санкт-Петербург 2016 МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

# Л.В. Григорьев КРЕМНИЕВАЯ ФОТОНИКА

# Учебно-методическое пособие по лабораторным работам

ЭНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург 2016 **Л.В. Григорьев** Кремниевая фотоника. Учебно-методическое пособие по практическим работам. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 93 с.

Изложены основы технологии создания интегрально-оптических структур по планарной кремниевой технологии, приведены методы исследования физических свойств интегрально-оптических элементов кремниевой фотоники и микрофотоэлекроники.

Рекомендовано в качестве учебно-методического пособия для магистров высших учебных заверений, обучающихся по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика».

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета Фотоники и оптоинформатики 20. 06. 2014 протокол №3.

# УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

> © Университет ИТМО, 2016 © Л. В. Григорьев, 2016

## введение

Настоящее пособие открывает цикл лабораторных работ по курсу «Кремниевая фотоника». Пособие содержит описание восьми лабораторных работ по курсу «Кремниевая фотоника». Лабораторные работы посвящены исследованию оптических свойств кремниевых планарных интегральнооптических структур, а также структур, содержащих нанокластеры кремния в матрице диоксида кремния.

Целью настоящего лабораторного практикума является:

- привить студентам навыки научно-исследовательской работы и продемонстрировать широкие возможности использования техники волноводной фотоники в различных научных экспериментах

- обучить студентов физическим принципам элионных технологий в фотонике и технологическим приемам создания планарных интегральнооптических структур, методам исследования характеристик планарных волноводов, методам аттестации кремниевых структур микрофотоники.

Каждая лабораторная работа содержит краткий обзор необходимых теоретических сведений, порядок и условия проведения работы, контрольные вопросы для самопроверки.

### Лабораторная работа № 1 Исследование оптических свойств кремниевых планарных волноводов

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Измерение потерь планарного волновода созданного по кремниевой технологии.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Планарные волноводные структуры, созданные окислением нанопористого кремния.

Планарные волноводные структуры, созданные напылением слоя кремния на диоксид кремния.

#### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ

1. Ознакомление с основными характеристиками планарных кремниевых волноводов и методами их возбуждения;

2. Экспериментальное определение потерь в планарном волноводе;

3. Наблюдение модовой картины в кремниевом планарном волноводе.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

#### Основные характеристики кремниевых планарных волноводов

Ограничимся кратким рассмотрением физических явлений в планарных и градиентных волноводах с целью определения их основных характеристик, необходимых для интерпретации экспериментальных результатов.



Пленочный кремниевый волновод изображен на рис.1, пример его практической реализации приведен на рис.2, где 2a = d - толщина пленки,  $\theta_m$  - угол распространения для мод различных порядков (в данном случае  $\theta_{m=0}$  - угол распространения TE<sub>0</sub> моды,  $\theta_{m=1}$  – угол распространения TE<sub>1</sub> моды,  $\theta_{m=2}$  – угол распространения TE<sub>2</sub> моды),  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – соответственно

показали преломления пленки, подложки и среды, находящейся над волноводом (обычно  $n_2 = 1$ ).



Рис.2 Пример практической реализации планарного волновода по технологии кремний на изоляторе (SOI)

Соотношение

 $n_1 > n_2, n_3$ 

(1)

является необходимым условием волноводного режима, т.е. существования поверхностных световых волн в волноводе. Каждая из таких волн представляет собой плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся по пленке в процессе многократных полных отражений от ее стенок. Согласно этой модели волноводная мода представляется суперпозицией плоских волн, распространяющихся по зигзагообразному пути в пленке. Амплитуда поля вдоль координаты Z описывается выражением вида  $\exp(-j\beta Z)$  с константой распространения  $\beta_m$ , связанной с углом падения и отражения  $\varphi_m$ 

 $\beta = kn \sin \varphi_m$ где:  $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ 

(2)

 $\lambda$  - длина волны излучения в вакууме; m = 0, 1, 2 ... - порядковый номер волноводной моды.

Рассмотрим трехслойный диэлектрический волновод, в котором распространяется TE-электромагнитная волна в однородном изотропном слое с показателем преломления  $n_1$  и толщиной 2a = d. Сверху и снизу от слоя с показателем преломления  $n_1$  расположены два полубесконечных диэлектрических слоя, имеющих более низкий показатель преломления  $n_2$  и  $n_3$ . Для определенности предположим, что  $n_1 > n_2 \ge n_3$ .

При  $n_2 \neq n_3$  мы имеем асимметричную волноводную структуру, а при  $n_2 = n_3$  имеем симметричную волноводную структуру. Так как у рассматриваемой волноводной структуры имеется две границы раздела, то луч света распространяется в волноводном слое, претерпевая полное внутреннее отражение

на каждой границе раздела. Продольная постоянная распространения  $\beta$  связана с углом  $\phi$  следующим образом:  $\beta = n_1 k \cos(\phi)$ .

Следовательно, значения постоянной распространения заключены в интервале:  $n_1\,k\geq\beta\geq n_2\,k\geq n_3\,k$ 

Минимально возможное значение постоянной  $\beta$ , при котором ещё имеет место волноводное распространение, можно выразить следующим образом:  $\beta = n_2 k$ . Это условие отсечки волноводной моды.

Тем не менее, изменение величин  $\beta$  и  $\varphi$  между соответствующими пределами происходит не непрерывно, а дискретно. На основании условия поперечного фазового резонанса (полное изменение фазы за один зигзаг траектории луча должно быть кратно 2  $\pi$ ) выведем уравнение, связывающее  $\beta$  и k. Поскольку длина оптического пути за один зигзаг траектории луча составляет 4asin( $\varphi$ ), учитывая набег фазы, происходящий при отражении луча от границ раздела, запишем условие фазового резонанса в виде:

$$4a \cdot k \cdot \sin(\varphi) - \delta_{12} - \delta_{13} = 2N\pi, \qquad (N = 0, 1, 2, ...0), \tag{3}$$

где  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{13}$  – сдвиги фазы, происходящие на границе 1 – 2 и 1 – 3 соответственно. Для луча, электрическое поле которого перпендикулярно плоскости падения (ТЕ-мода),

$$\delta_{12} = 2 \operatorname{arctg} \left[ \frac{\left( \cos^2 \varphi - (n_2 / n_1)^2 \right)^{1/2}}{\sin \varphi} \right] = 2 \operatorname{arctg} \left[ \left( \frac{\beta^2 - n_2^2 k^2}{n_1^2 k^2 - \beta^2} \right)^{1/2} \right]$$
$$\delta_{13} = 2 \operatorname{arctg} \left[ \frac{\left( \cos^2 \varphi - (n_3 / n_1)^2 \right)^{1/2}}{\sin \varphi} \right] = 2 \operatorname{arctg} \left[ \left( \frac{\beta^2 - n_3^2 k^2}{n_1^2 k^2 - \beta^2} \right)^{1/2} \right]$$
(4)

Для удобства дальнейшего описания введем следующие обозначения:

$$P^{2} = \beta^{2} - n_{2}^{2}k^{2}$$
(5)  

$$q^{2} = n_{1}^{2}k^{2} - \beta^{2}$$
(6)  

$$r^{2} = \beta^{2} - n_{3}^{2}k^{2}$$
(7)

Тогда уравнения (1), (2), (3) с учетом выражений (4), (5), (6) принимают вид:

$$4aq - 2arctg (p/q) - 2 arctg (r/q) = 2N\pi \qquad (N = 0, 1, 2, ...0) \qquad (8)$$
$$tg(2aq - N\pi) = \frac{(p+r)q}{q^2 - pr} \qquad (N = 0, 1, 2, ...0), \qquad (9)$$

Эти уравнения называются характеристическим уравнением для TEлучей в плоском трехслойном диэлектрическом волноводе. Область допустимых значений для  $\beta$ , соответствующих волноводным модам, ограничена прямыми  $\beta_{max} = kn_1$  и  $\beta_{min} = kn_2$ . Различным значениям номера моды (величины N) в характеристическом уравнении соответствуют различные зависимости  $\beta$  от волнового числа k. Для обозначения моды в распределении поля, в котором имеется N узлов, будем использовать обозначение  $TE_N$ . Для нахождения величины N рассмотрим уравнение 8 с учетом условия отсечки  $\beta = n_2 k$ . Условие отсечки с точки зрения лучевой модели распространения соответствует нарушению полного внутреннего отражения. С точки зрения электромагнитной модели описания, условие отсечки означает нарушение локализации поля излучения в области 1 и расплывании этого поля в область 2.

Для ТЕ-мод, подставив в уравнение (8) значения, описанные формулами (4), (5), (6) с учетом условия отсечки, получим выражение, определяющее частоту отсечки.

$$tg \left[ 2ak_c \left( n_1^2 - n_2^2 \right)^{1/2} - N\pi \right] = \left( \frac{n_2^2 - n_3^2}{n_1^2 - n_2^2} \right)^{1/2}$$
(10)

где: k<sub>c</sub> – значение волнового числа, соответствующего условию отсечки.

Для удобства расчетов введем нормированную частоту  $v: v = ak(n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$ 

Будем считать, что первая мода распространяющегося в волноводе излучения имеет индекс N = 0, тогда для нормированной частоты  $\upsilon$  общее число распространяющихся мод M волновода находится следующим образом

$$M = \operatorname{int}\left[\frac{1}{\pi} \left(2\nu - \operatorname{arctg}\left[\left(\frac{n_2^2 - n_3^2}{n_1^2 - n_2^2}\right)^{1/2}\right]\right)\right]$$
(11)

Где операция «int» указывает на то, что следует брать минимальное целое число, превышающее выражение в скобках.

Часто стоит задача по предварительной оценке числа мод на основе геометрических размеров волновода или оценке разности показателей преломления волноводной структуры для поддержания известного числа мод. Число поддерживаемых волноводных мод зависит от толщины волноводного слоя, длины волны излучения и значений показателей преломления слоев n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>. Для данных значений существует частота отсечки, соответствующая максимальной длине волны, способной распространяться в волноводе. Определим выражение для изменения показателя преломления, которое необходимо для определения количества мод, способных распространяться в волноводе. В этом случае необходимо отдельно рассмотреть симметричный оптический волновод и ассиметричный оптический волновод.

Частный случай трехслойной волноводной структуры называется симметричным волноводом, когда  $n_2 = n_3$  и приведен на рис. 3.



Рис	2.3
Кремниевый тр	ехслойный волновод

Такие симметричные волноводы часто используются в оптических интегральных схемах, когда направляющий слой (слой волновода) с показателем преломления  $n_1$  ограничивается на обеих поверхностях одинаковыми слоями с несколько меньшими показателями преломления  $n_1$ . Подставляя условие отсечки в выражения (4), (5), (6), находим, что

p = r = 0 и  $q = k(n_1^2 - n_3^2)^{1/2} = k(n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$ Полставния нолучении с выражения с учетом то

Подставляя полученные выражения с учетом того, что:

q2a =  $\pi$ N, где N = 0, 1, 2, 3, ... M, получаем:

$$\Delta n = n_1 - n_2 > \frac{N^2 \lambda^2}{4a^2 (n_1 + n_2)}$$
(12)

Если n<sub>1</sub> приблизительно равно n<sub>2</sub>, то условие отсечки можно представить в следующем виде:

$$\Delta n = n_1 - n_2 > \frac{N^2 \lambda^2}{8a^2 n_2}$$
(13)

В том случае, если n<sub>1</sub> много больше n<sub>2</sub>, то условие отсечки описывается следующим выражением:

$$\Delta n = n_1 - n_2 > \frac{N^2 \lambda^2}{4a^2 n_1}$$
(14)

Другим важным частным случаем волноводной структуры является ассиметричный волновод, в котором значение показателя преломления n<sub>3</sub> много больше n<sub>2</sub>. В этом случае, чтобы имело место каналирование оптической энергии, также необходимо соблюдение условия, чтобы показателя преломления n<sub>1</sub> было больше n<sub>3</sub>. Волноводы такого типа часто используют в оптических интегральных схемах, в которых тонкий световод формируется на материале подложки с меньшим показателем преломления, а верхняя поверхность световода либо остается открытой на воздухе, либо для обеспечения электрического контакта покрывается слоем металла. Проводя выкладки, аналогичные приведенных нами выше для симметричного волновода, получим следующее выражение для условия отсечки:

$$\Delta n = n_1 - n_3 > \frac{(2N+1)^2 \lambda^2}{16a^2(n_1 + n_3)}$$
(15)

В том случае, если показатель преломления  $n_1$  приблизительно равен  $n_3$ , то выражение будет иметь вид:

$$\Delta n = n_1 - n_3 > \frac{(2N+1)^2 \lambda^2}{32a^2 n_1}$$
(16)

#### Методы возбуждения оптических планарных волноводов

Изучение свойств оптических волноводов, а так же их практическое использование возможно лишь в том случае, если разработаны достаточно эффективные способы их возбуждения, преобразующие объемные волны в поверхностную волну.

На практике, как правило, стоит задача введения излучения в планарный волновод, являющийся частью интегрально-оптической структуры, причем для ввода излучения доступна лишь одна поверхность. В этом случае необходимо соблюсти равенство фазовых скоростей волн в направлении оси z как для волновода, так и для вводимого светового пучка. Иными словами нам необходимо соблюсти условие согласования фаз, выражающееся следующей формулой:

$$\beta_{\rm m} = kn_1 \sin \theta_{\rm m} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right) n_1 \sin \theta_{\rm m} \tag{17}$$

Так как  $\beta_m > kn_1$ , то выполнение этого условия невозможно.

На практике, как правило, используют либо решеточные элементы ввода излучения в волновод, либо призменные. Пример решеточного элемента ввода излучения в планарный волновод приведен на рис.4



Решеточный элемент ввода в планарный волновод по технологии SOI.

Однако решеточные элементы ввода излучения в планарный волновод сложны в изготовлении и в лабораторных исследованиях часто заменяются другими способами ввода излучения.

Самым простым методом поперечного сопряжения светового пучка с планарным волноводом является прямое фокусирование. Передача оптической энергии осуществляется за счет сопряжения полей пучка и полей, составляющих волноводную моду в планарном волноводе. Дадим определение эффективности сопряжения в виде следующего соотношения:

$$\eta_{\rm Cm} = \frac{E_{\rm введенноеe}}{E_{\rm полное}}$$
  
где:  $E_{\rm введенноe}$  – энергия, введенная в моду m-го порядка,  
 $E_{\rm полноe}$  – энергия оптического пучка до сопряжения

Эффективность сопряжения при прямом фокусировании можно рассчитать из интеграла перекрытия полей падающего пучка и волноводной моды с помощью следующего выражения:

$$\eta_{Cm} = \frac{\left[\int A(x)B_{m}^{*}(x)dx\right]^{2}}{\int A(x)A^{*}(x)dx\int B_{m}(x)B_{m}^{*}(x)dx}$$
(18)

где: A(x) – амплитудное распределение входного пучка, а B(x) – амплитудное распределение моды m-го порядка

Метод прямого фокусирования находит свое применение для сопряжения световых пучков от газовых или полупроводниковых лазеров и основной моды в волноводе. Это связано с тем, что профиль лазерного пучка и форма моды в волноводе могут быть описаны с помощью Гауссова распределения.



Рисунок 5 Линзовый элемент ввода излучения в тонкопленочный волновод.

#### СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ:

Схема экспериментальной установки для определения параметров плоских кремниевых волноводов (определения потерь в волноводе и оценка модовой картины в волноводе) показана на рис. 6.

Линейно поляризованный луч лазера падает на делитель пучка. Устройство контроля мощности показывает величину передаваемой в волновод мощности. Входная линза №1 вводит в торец кремниевого планарного волновода оптическое излучение. Исследуемый планарный волновод 2 находится на оптическом двухкоординатном столике. Юстировка планарного волновода по координате «Х» и координате «Y», в поле падающего излучения, осуществляется с помощью микрометрических винтов двухкоординатного столика. Выходная линза №3 собирает вышедшее из планарного волновода излучение и направляет его на второй делитель, который разделяет его на канал измерения мощности излучения и на канал исследования модовой картины в волноводе. Модовая картина излучения, выведенная с помощью миниатюрной камеры, может быть рассмотрена на мониторе.



Рис. б.

Схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов: 1 – первая фокусирующая линза, 2 - двухкоординатный столик с микрометрическими винтами и исследуемый планарный волновод, 3- вторая собирающая линза.

## МЕТОДИКА РАБОТЫ:

Для получения количественной информации о профиле моды, то есть зависимости оптической мощности от положения в поперечном сечении волновода в установке используется вращающееся зеркало по детектору, закрытому маской с узким входным отверстием в виде щели. Электрический сигнал от детектора подается на пластины «Y» вертикальной развертки осциллографа. Горизонтальная развертка осциллографа синхронизирована со скоростью сканирования зеркала. Поэтому на экране осциллографа вид моды имеет синусоидально-экспоненциальную форму.

Наиболее простым методом определения коэффициента волноводных потерь в планарном волноводе является такой, при котором в один конец волновода вводится известная мощность излучения и измеряется мощность излучения, входящая на другом его конце.

Для осуществления введения излучения в волновод применяется прямая фокусировка света с помощью короткофокусной линзы. Излучение вводится непосредственно на полированный или полученный сколом входной торец волновода, как показано на рис.6. Далее производится измерение полной переданной мощности излучения с помощью германиевого фотоприемника, подключенного к осциллографу.

Коэффициент потерь:  $\alpha = \ln(P_{\text{прош.}}/P_{\text{падающее}}) / L$  (19)

где: L – длина волновода.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Какие типы оптических волноводов Вы знаете?

2.Перечислите основные виды возбуждения планарного волновода.

3. Что такое моды волновода? Дайте определение ТЕ и ТМ модам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Тамир Т. Интегральная оптика. - Москва «Мир», 1978

2. Снайдер А., Лав Д. Теория оптических волноводов – Москва «Радио и связь», 1987

#### Лабораторная работа № 2

# Создание структур содержащих слой нанопористого кремния

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Создание структур, содержащих слой окисленного нанопористого кремния.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Монокристаллический кремний, нанопористый кремний, система электролит-полупроводник.

#### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

Создание структуры монокристаллический кремний-нанопористый кремний методом электрохимического травления поверхности кристаллического кремния.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

#### Анодное растворение кремния в электролитах, содержащих НГ.

Анодное взаимодействие кремния с HF и водой может сопровождаться образованием двухвалентных (SiF<sub>2</sub>, SiO) и четырехвалентных (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>) соединений. Пористый кремний образуется, когда преобладающим процессом в системе является образование двухвалентных соединений, в противном случае происходит процесс электрополирования поверхности кремния. Согласно литературных данных, механизм растворения кремния в HF может быть описан следующей системой уравнений:

$$xSi+2xHF=(SiF_2)_x + 2xH^+ + 2xe^-$$
 (20)  
(SiF\_2)\_x + 2xH\_2O=xSiO\_2 + 2xHF + xH\_2

Предложенный механизм реакций подразумевает химическую нестабильность бифторида кремния, легко взаимодействующего с водой. Это соответствует случаю электролита с разбавленной HF. Однако, пористый кремний обычно формируют в электролитах с высокой концентрацией HF. Поэтому для описания процесса удаления бифторида кремния применяют следующие уравнения:

$$SiF_2 + 4HF = SiF_6^2 + 2H^+ + H_2$$
 (21)

Возможный вариант диспропорционирования бифторида кремния с образованием аморфного кремния, описываемый следующим уравнением:

$$2SiF_2 \rightarrow \alpha Si + SiF_4$$

маловероятен.

В случае электролита с малым содержанием НF и при высоких плотностях анодного тока электродный процесс приводит к образованию кислородных соединений кремния, впоследствии растворяющихся HF. Образование двухвалентных оксидов и годрооксидов кремния описываются следующими уравнениями:

$$\begin{split} &Si + 2H_2O = Si(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \\ &Si(OH)_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 + H_2 \\ &Si(OH)_2 + 2HF = Si(OH)_2F_2 + H_2 \\ &Si(OH)_2 = SiO + H_2O \\ &Si(OH)_4 = SiO_2 + 2H_2O \end{split}$$

Четырехвалентные кислородные соединения кремния образуются при более высоких анодных потенциалах согласно уравнениям:

 $Si + 2H_2O = SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (23) Si + 4H\_2O = Si(OH)\_4 + 4H^+ + 4e^-

Такое многообразие электрохимических и химических превращений, происходящих на кремниевом аноде, сопровождается образованием пористых слоев либо электрополированием поверхности полупроводника. Действие различных механизмов растворения поверхности полупроводника демонстрирует поляризационная кривая кремния (Рис.7), наблюдаемая во фторсодержащих электролитах.



Поляризационная зависимость для кремневого электрода в растворе HF

При плотности анодного тока, соответствующей отрезку между точками **b** и **c** (участок 1 на рис.7) на поверхности кремниевой пластины наблюдается рост пористой пленки коричневого цвета. Пленка по данным химического анализа, содержит 85–92 % кремния и 3,8–4 % фтора. Рентгеноструктурный анализ показал, что эта пленка аморфна. На отрезке между точками **b** и **c** (участок 1 на рис.8) наблюдается выделение водорода с поверхности кремниевого анода. Причем выделение водорода продолжается некоторое время и после отключения источника тока. Согласно литературных данных водород выделяется в результате химической реакции при восстановлении протонов продуктами частичного анодного окисления кремния или при разложении гидридов.

На участке 2 ( см. рис.8 ) выделение водорода прекращается, пленка на поверхности кремния перестает образовываться, наблюдается электрополирование кремния. Наилучшие условия полировки достигаются в точке **d**. При высоких анодных потенциалах на анодной кривой появляется участок 3, начинается непрерывное выделение кислорода на аноде, полировка прекращается, и электролит заметно нагревается. Электрохимическое травление кремния проводят в одном из трех режимов – гальваностатическом (при постоянном токе), потенциостатическом (при постоянном напряжении) и комбинированном.

В гальваностатическом режиме скорость роста пленки на поверхности кремниевого анода линейно зависит от плотности анодного тока:

$$\frac{\Delta \delta}{\Delta t} = \frac{jM\eta}{nF\rho} \tag{24}$$

где: *j* – плотность анодного тока,

- $\Delta \delta$  приращение толщины пленки,
- М молекулярная масса оксида в пленке;
- *n* число электронов, теряемых атомом кремния;
- $\eta$  выход по току;
- F число Фарадея;
- *р* плотность пленки.

Тем не менее, имеется целый ряд отличий в процессе анодирования для полупроводников n-типа и p-типа. Кроме того, на скорость анодных процессов, протекающих в кремнии n-типа, существенное влияние оказывает освещение поверхности кремния. Это свидетельствует, что процесс анодного растворения контролируется транспортными процессами дырок к поверхности электрода.

#### Зонная энергетическая диаграмма Si-HF

Анодное растворение кремния может происходить, если возможен перенос электрона из электролита на свободное состояние в валентной зоне полупроводника. В ходе формирования слоя пористого кремния при низких потенциалах поверхность пассивируется водородом, а при более высоких скоростях растворения полупроводника – кислородом. Несмотря на то, что энергия связи группы Si – F существенно выше, чем энергия связи группы Si –H, в водных растворах HF водородная пассивация оказывается термодинамически более выгодной. Это объяснимо с позиции того, что атом фтора обладает более высокой электроотрицательностью, хемосорбция которого на поверхностном атоме кремния приводит к существенному перераспределению электронной плотности в группе Si – F. В результате атом кремния приобретает избыточный положительный заряд, что облегчает разрыв связей поверхностного атома с решеткой. Образуюциеся оборванные связи в кислой среде пассивируются водородом. Такой характер взаимодействия представлен на схеме (рис.8).



Рис.8 Стадии растворения кремния в растворах HF

Кремний пассивен к действию водного раствора HF, если в растворе отсутствуют окислители (например, азотная кислота) или не применяется фотостимуляция поверхности кремния. Необходимость оптической активации процесса растворения полупроводника свидетельствует о том, что в полупроводнике образуется область пространственного заряда, препятствующая переносу носителей заряда, необходимых для протекания реакции растворения. Энергетическая диаграмма кремниевого электрода в водном растворе HF приведена на рисунке 9.



Рис.9 Зонная диаграмма кремниевого электрода в растворе HF

Хемосорбированный водород не вносит локальных энергетических уровней в запрещенную зону кремния, поэтому систему Si – HF можно рассматривать как систему с закрепленными зонами на поверхности.

#### Механизм начальной стадии формирования пор.

Наличие области пространственного заряда (ОПЗ) для монокристаллического кремния обоих типов проводимости позволяет объяснить механизм зарождения нанопор на его поверхности. На реальной поверхности полупроводника и в его объеме присутствует большое количество структурных дефектов. Под структурными дефектами будем понимать дефекты, которые приводят к изменению энергии связи атома Si с решеткой кристалла. Вакансионные пустоты и примесные атомы, входящие в состав решетки и адсорбированные на поверхности кремния можно отнести к такому типу дефектов. Согласно модели растворения Косселя-Странского, на поверхности кристалла есть три различных положения атомов или ионов.



Рис.10 Схема процесса растворения кремния по теории Косселя-Странского.

Плоскость решетки, свободная от дефектов, разрушается или воспроизводится целиком, причем в конце этого процесса места роста исчезают. После этого должен образоваться новый поверхностный зародыш, на котором происходит разрушение или создание следующей плоскости решетки через места роста. Последовательное растворение плоскостей поверхности кристалла может протекать как с образованием зародышей, так и без их образования. Процесс растворения без образования зародышей обычно протекает на винтовых дислокациях и при замедленной поверхностной диффузии, как правило, слабо изменяющейся общей площадью растворяющихся поверхностей. Рассматривать процесс образования пористого кремния только с точки зрения растворения кристалла и без участия процесса образования зародышей нельзя. В пользу этой модели процесса свидетельствует тот факт, что число винтовых дислокаций, служащих источниками полукристаллических положений атомов на поверхности, значительно меньше количества пор в пористом кремнии.

Наиболее вероятным процессом образования пористого кремния является процесс растворения поверхности с образованием зародышей (на рис.10 пути **а-в-е, а-д-е, а-е**). Анодные пустотные зародыши, как правило, представляют собой пустоты в один атомный слой. В случае электрохимического растворения поверхности полупроводника основным фактором увеличения количества зародышей является анодное перенапряжение. Влияние на скорость электрохимического растворения поверхности кремния также оказывает эффект разрастания образовавшихся зародышей по всей поверхности, подвергающейся анодному травлению. Для аналитического описания процесса анодного травления поверхности кремния введем следующую физическую модель.

В начальный момент времени t=0 поверхность монокристаллического кремния совершенно гладкая и не имеет поликристаллических включений. На этой поверхности один за другим образуются пустотные зародыши критической величины, которые затем разрастаются в радиальном направлении, так. Что через определенное время растворяется целый моноатомный слой. Будем считать, что радиальная скорость, с которой образуется пустотный зародыш не зависит от радиуса и направления. Образовавшийся к моменту времени t пустотный зародыш имеет радиус r=v·t и поверхность S=2 $\pi$ r<sup>2</sup>. В ходе разрастания зародышей, для случая роста без перекрытия, увеличение поверхности составит величину S(t)= $\pi$ (vt)<sup>2</sup>

Во время растворения первого атомного слоя, по мере увеличения размера пустот, в пустотных зародышах будут образовываться новые зародыши, которые будут так же разрастаться. После анодного растворения плоскости n=0 с соответствующей задержкой будут растворяться одна за другой плоскости n=1, n=2, и т.д.

Таким образом, в процессе разрастания пустотных зародышей, площадь растворяющейся поверхности будет увеличиваться пропорционально квадрату времени травления. Согласно часто применяемым представлениям о растворении кристаллов, процесс образования пор можно представить в виде схемы, изображенной на рисунке.



Рис.11

Схема последовательности зарождения пор на поверхности Si

Согласно этой схемы (рис.10), анодное растворение кремния протекает следующим образом:

а. На идеально гладкой поверхности монокристаллического кремния образуются пустотные зародыши, представляющие собой места на поверхности, где отсутствует один или несколько атомов. Формирование такого зародыша характеризуется некоторым значением энергии активации.

б. Дальнейшее растворение происходит по механизму движения ступени, образованной боковой поверхностью зародыша. Такое направление роста оказывается более вероятным по отношению к дальнейшему увеличению зародыша вглубь, так как каждый из атомов края ступени связан с кристаллом меньшим числом химических связей.

в. По мере растворения первого монослоя в нижележащем слое в контакте с раствором оказываются области кристалла, аналогичные местам появления зародышей пор в первом слое. И процесс образования пор повторяется.

Условием остановки тангенциального увеличения радиуса поры является изменение величины электропроводности стенки поры. Величиной электропроводности можно управлять в сторону увеличения посредством фотогенерации носителей заряда. В этой связи, величина пористости образцов, полученных при освещении, всегда оказывается выше, чем у образцов, полученных в темноте. Нужно отметить, что прекращение процесса фотостимуляции при анодировании вызывает мгновенные изменения в структуре пористого кремния. Управлять пористостью кремния можно также путем изменения электропроводности электролита: увеличение электропроводности электролита приводит к уменьшению величины пористости. Величина плотности тока анодирования также влияет на степень пористости. Это происходит из-за влияния величины тока анодирования на начальную концентрацию первичных зародышей пор. Следовательно, при меньшей силе тока разрастание первичных зародышей закончится на большей глубине, поэтому период структуры пористого кремния в этом случае оказывается больше, чем при высоких токах.

Рассмотрим условия протекания тока в системе кремний – электролит при низком анодном перенапряжении. В этом случае величина диффузии реагентов из раствора не ограничивает скорость анодирования, то есть кинетика реакции определяется скоростью переноса заряда через границу раздела электролит – полупроводник. Зависимость анодного тока растворения полупроводника  $j_p$  от перенапряжения электрода  $\eta$  можно представить в виде:

$$J_{p} = J_{p}^{0} \left(-\frac{N_{s}}{N_{s}^{o}} \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)\right)$$
(25)

Где:  $N_s$  и  $N_s^0$  - концентрации дырок на поверхности при протекании тока и в начальный момент, соответственно.

Так как удельная проводимость электролита высока, то падение потенциала происходит в слое полупроводника. Поэтому зависимость анодного тока растворения может быть представлена в следующем виде:

$$J_{p} = J_{p}^{0} \left[ \exp\left(\frac{F}{RT} (\varphi - \varphi_{0})\right) - 1 \right]$$
(26)

Где:  $\phi$  и  $\phi_0$  - приложенный и равновесный потенциалы, соответственно.

Свяжем локальную плотность тока с влиянием области пространственного заряда в полупроводнике. В полупроводнике отрицательный заряд ОПЗ создается неподвижными отрицательно заряженными акцепторами. Когда поле акцепторной примеси смещает энергетическую зону вниз, в локальной области полупроводника, то величина p<sub>s</sub> в выражении будет меньше в области локального искажения потенциала. Следовательно, при подаче анодного смещения на полупроводниковый электрод локальная плотность тока на нем будет различна, то есть растворение полупроводника будет происходить преимущественно в тех местах, где локальное поле, обусловленное зарядом акцепторное примеси, будет минимально.

Оценим распределение потенциала на поверхности полупроводника с учетом ОПЗ. Среднее число атомов примеси, попавших в цилиндр радиусом r и длиной  $L_{O\Pi3}$  будет определяться произведением концентрации примеси  $N_0$  на объем выбранной области  $V = \pi R^2 L_{O\Pi3}$ :

$$\mathcal{L}_{\text{OII3}} = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 U_0 / eN_0} \tag{27}$$

Величина дисперсии поверхностного потенциала может быть определена следующим выражением:

$$\delta U = \frac{4e^2 \sqrt{2\pi N_{SS}}}{\varepsilon + 1}, \quad N_{SS} = N_0 L_{OII3}$$
(28)

Для типичных значений случая сильнолегированного кремния:

 $N_0{=}10^{17}\ \text{см}^{\text{-3}}$  ,  $U_0=0{,}3$  эВ и  $\epsilon{=}12$  величина дисперсии составляет 90 мэВ.

Таким образом, величина дисперсии потенциала имеет место даже при комнатной температуре. При такой дисперсии различные участки поверхности полупроводника будут растворяться в электролите с различной скоростью. Согласно зависимости плотности тока от предложенного потенциала, скорость растворения двух участков поверхности полупроводника, различающихся поверхностным потенциалом на 90 мэВ, будет отличаться почти в 30 раз, что неизбежно приведет к образованию пор на поверхности полупроводника. Минимальное расстояние между максимумами поверхностного потенциала равно радиусу пробного цилиндра, в котором содержится один примесный атом.

Этот радиус равен 
$$\frac{1}{\sqrt{\pi N_{ss}}}$$
. (29)

Этот параметр и определяет периметр пористой структуры.

Общее выражение, связывающее период неоднородности поверхностного потенциала полупроводника, будет иметь следующий вид:

$$r = \left[ \sqrt[\pi]{\left( \frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{e} \left[ E_v - \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_a}{N_v}\right) - E_R \right] \right)} \right]^{-\frac{1}{2}}$$
(30)

Это уравнение отражает минимально достижимый период неоднородности и связанный с ним период пористой структуры. В реальном случае этот период имеет большую величину из-за характера распределения атомов примеси в полупроводнике. Предложенное уравнение позволит оценивать период первичных пор  $\lambda$ :

$$\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{N_{por}}} - \frac{1}{\sqrt[4]{N_A}} \tag{31}$$

#### Пористый кремний, структура и свойства.

Анодное растворение кремния в растворах НF приводит к формированию различных пористых структур, содержащих поры диаметром от 1 нанометра до субмикронных размеров.

Структура формирующихся слоев зависит от типа проводимости, степени легирования, кристаллографической ориентации пластины монокристаллического кремния, состава электролита, режима анодирования, и т.д. Изменяя условия анодирования можно получать слои пористого кремния толщиной до 100 мкм. Анодирование кремниевых пластин при невысоких плотностях тока в растворах, содержащих НF приводит к образованию слоя пористого кремния с порами радиусом от 1 нанометра до 10 нанометров. Химическая активность оптические и электрофизические свойства пористого кремния определяются составом поверхности, который может быть определен по данным ИК-спектроскопии. Основные полосы поглощения и соответствующие им типы колебаний в пористом кремнии приведены в таблице 1.

Мах полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний
3745	Si-OH
3610	О-Н валентные(в Si-OH)
3452	О-Н валентные (в H <sub>2</sub> O)
2958	С-Н валентные (в СН <sub>3</sub> )
2927	С-Н валентные (в СН <sub>3</sub> )
2856	С-Н валентные (в СН)
2248	Si-H валентные (в O <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> )
2197	Si-H валентные (в SiO <sub>2</sub> -SiH <sub>3</sub> )
2140	Si-H <sub>3</sub> валентные (в Si-SiH <sub>3</sub> )
2116	Si-H <sub>2</sub> валентные (в Si <sub>2</sub> -SiH <sub>3</sub> )
2087	Si-H <sub>2</sub> валентные (в Si <sub>3</sub> -SiH)
1720	C=0
1230	Si-CH <sub>3</sub> деформационные
1056	Si-O валентные
1160	Si-O валентные
980	Si-F валентные
979	Si-H деформационные (Si <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> )
950	Si-F валентные
948	Si-H деформационные (Si <sub>2</sub> -SiH <sub>2</sub> )
902	SiH <sub>2</sub> ножничные
910	SiH <sub>2</sub> ножничные
850	SiH <sub>3</sub> антисимметричные деформационные
827	Si-O деформационные
800	Si-CH <sub>3</sub>
624	Si-H деформационные

#### Таб.1

# Соответствие максимумов поглощения различным хим. связям в пористом кремнии

Перенос носителей заряда в пористом кремнии играет решающую роль при разработке люминесцентных и сенсорных устройств. Проводимость пористого кремния на постоянном токе определяется механизмом Пула-Френкеля. Согласно этому механизму носители заряда возбуждаются с глубоких ловушек, обусловленных дефектами структуры. Перенос носителей заряда ограничивается прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка, с участием ловушек, обусловленных как поверхностными состояниями, так и ловушками в приповерхностной области. Энергия активации прыжковой проводимости изменяется в широких пределах от 80 мэВ до 0,4 эВ. Сильная зависимость электрофизических свойств пористого кремния от адсорбированных поверхностью веществ требует тщательного удаления продуктов реакций из нанометровых пор. Наиболее эффективно это достигается при отжиге в вакууме, при температуре около 500 градусов по Кельвину.

# ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА:

Технологический цикл создания структуры, содержащей слой окисленного нанопористого кремния, состоит из двух этапов: создание на поверхности пластины из монокристаллического кремния слоя нанопористого кремния.

Создание слоя нанопористого кремния происходит на установке электрохимического травления полупроводников, представленной на рис.12. и рис.13. Реактор электрохимического травления (рис.13) изготовлен из фторопласта, уплотнение между фторопластовым реактором и пластиной кремния сделано из кислотостойкого к составам, содержащим плавиковую кислоту, полимера. Тыльный электрод электрохимического реактора изготовлен из платиновой фольги и с помощью электроискровой точечной сварки присоединен к платиновым электрическим вводам. В качестве источника тока используется программируемый источник тока.



Рис.12 Схема установки электрохимического травления поверхности пористого кремния.



#### Рис. 13

Электролитические ячейки для формирования слоев пористого кремния: а) ячейка вертикального типа б) двухкамерная ячейка с жидкостным контактом к Si (ячейка Унно – Имаи).

1 - фторопластовая фторопластовая ванна, 2 – кремниевая пластина, 3 – платиновый электрод, 4 – уплотнители, 5 – слой пористого кремния, 6 – металлический электрод.

#### МЕТОДИКА РАБОТЫ:

Для изготовления экспериментальных структур используется кремний марки КДБ-10 или КДБ-4, кристаллографической ориентации (100). Предварительно очищенные от органических загрязнений пластины монокристаллического кремния металлизируются слоем Al, Cu или Ni со стороны, противоположной стороне, подвергнутой электрополировке (для случая использования реактора, представленного на рис.13а), либо не металлизируюся, если используется реактор типа Уно-Имаи. В реактор помещается пластина кремния электрополированной стороной вверх, к металлизированной стороне присоединяется прижимной электрод.

Объем реактора заполняется травильным раствором, состоящим из (48% HF, 1часть): (96% С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1 часть).

# ВНИМАНИЕ, ВСЕ РАБОТЫ С РАСТВОРАМИ НГ ПРОВОДИТЬ В РЕЗИНОВЫХ ПЕРЧАТКАХ, ЗАЩИТНОМ ПЕРЕД-НИКЕ, ЗАЩИТНОМ ЛИЦЕВОМ ЩИТКЕ ИЛИ ЗАЩИТНЫХ ОЧКАХ И В ХИМИЧЕСКОМ ШКАФУ ПОД ВЫТЯЖКОЙ!

В реактор опускается платиновый электрод, и электрохимический реактор подключается к источнику тока. Электрическая схема подключения приведена на рис.12.

С помощью источника тока выставляется рабочий ток из расчета J= **25 ... 50** (мА/см<sup>2</sup>). Напряжение на электродах выбирается в диапазоне 25... 40 В.

Электрохимическое травление поверхности кремния проводится в течении 10 – 25 минут при естественном освещении. Для активации процесса анодирования можно применить освещение поверхности кремниевой пластины через электролит лампой дневного света, создающей освещенность, равную 800 лк. По окончании процесса электрохимического травления отключается источник тока, травильный раствор сливается во фторопластовый или полипропиленовый сосуд с завинчивающейся крышкой. Из реактора вытаскивается пластина монокристаллического кремния со сформированным на поверхности слоем нанопористого кремния. Далее пластина монокристаллического кремния с целью удаления остатков травильного раствора промывается под струей дистиллированной или лучше деионизованной воды (с сопротивлением) не менее 1,0 МОм.

# КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

- 1. Что такое ориентация (100) и (111) в монокристаллическом кремнии?
- 2. Как различается скорость травления кремния по различным кристаллографическим направлениям?
- 3. Какие химические реакции лежат в основе травления поверхности кремния.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Плесков «Электрохимия полупроводников», Москва, Наука, 1969.

2. С.А.Гаврилов, А.Н. Белов «Электрохимические процессы в технологии микро и наноэлектроники», Москва, ООО

«Высшее образование», 2009.

3. Майзель «Планарная технология», Москва Радио и Связь, 1969.

4. Сборник «Обработка поверхности кремния», Москва,

Радио и Связь, 1968.

# Лабораторная работа № 3 Формирование тонких пленок SiO<sub>x</sub> методом электроннолучевого напыления и измерение основных оптических и электрофизических параметров пленки (d, ε, n)

# ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Освоение методики получения пленок SiO<sub>x</sub>, пригодных для использования в интегральной оптике и микрофотонике. Измерение толщины, диэлектрической проницаемости и показателя преломления пленки.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Планарные структуры из Si-SiO<sub>x</sub>, созданные электронно-лучевым напылением.

# ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Ознакомление с методом электронно-лучевого напыления тонких слоев диэлектриков;

2. Экспериментальное определение толщины пленки интерференционным методом, определение величины диэлектрической проницаемости и показателя преломления пленки диэлектрика;

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

В настоящее время активно развивается электронно-лучевой метод нанесения тонких пленок. Так как процесс нанесения пленки проводится в вакууме, а испарение материала происходит из расплава, находящегося в охлаждаемом тигле, то полученные пленки характеризуются повышенной чистотой и улучшенными оптическими свойствами, в сравнении с пленками, полученными термическим испарением. Высокая температура поверхности, которая поддерживается прямым разогревом электронным лучом, стимулирует процессы термического разложения загрязнений и глубокое обезгаживание испаряемого материала. Схема вакуумной установки для электронно-лучевого напыления представлена на рисунке 14.



Рис. 14 Схема вакуумной установки для электронно-лучевого напыления тонких пленок.

 колпак; 2 –коммутатор откачки; 3 – клапан отсекатель; 4высоковакуумный паромасляный насос; 5- механический форвакуумный насос; 6- вакуумметр; 7-вакуумные трубопроводы; 8- устройство передачи движения; 9-электрические вакуумные вводы; 10-смотровое окно; 11откачное гнездо; 12- форвакуумный объем; 13- ловушка паров масла; 14электрический нагреватель; 15- электромагнит; 16-аварийный клапан; 17электронно-лучевой испаритель.

Нанесение пленок из сплавов с постоянной подпиткой расплава ограничено в этом методе интервалом температур, в котором давление паров компонент различается не более чем на три порядка. В этой связи, можно получать тонкие пленки из труднолетучих и тугоплавких материалов:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , SiO,  $SiO_x$ ,  $Ta_2O_5$ , ZnO, стекол, карбидов, нитридов, но при этом может наблюдаться повышенная диссоциация компонентов.

Плотность мощности на поверхности бомбардируемых мишеней находится в диапазоне от  $10^4$  до  $10^7$  Bt/cm<sup>2</sup>. Принципиальные схемы испарителя приведены на рисунке 15( а-в).



Рис.15 Схемы электронно-лучевых испарителей для нанесения тонких пленок: 1 – подложка; 2 – поток пара; 3 – электронный пучок; 4- расплав; 5тигель.

Наиболее полно удовлетворяют высоким требованием к скорости испарения, чистоте получаемых пленок, эксплуатационной надежности при длительной работе в промышленных установках, основанных на аксиальных электронных пушках. Тем не менее, они сложны по конструкции и дороги. Поэтому в массовых технологических установках электроннолучевого распыления превалируют электронно-лучевые системы с поворотом луча. В испарителях с поворотом электронного потока силовые линии магнитного поля в области его прохождения имеют выпуклую форму. В результате происходит сжатие ленточного пучка в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа. Поперечная фокусировка трансформирует луч ленточной формы вблизи поверхности расплава в поток с сечением, близким к круговому. Регулировка мощности осуществляется изменением  $U_{yck}$  и напряжением  $U_{\phi}$  на модулирующем электроде пушки. Мощность встраиваемых в установки излучателей не превышает 15 кВт.

В промышленных электронно-лучевых испарителях типа ИЭЛ-2, ИЭЛ-3, ИЭЛ-5 трехэлектродный прожектор генерирует через щели ленточный пучок, в секторном магнитном поле поворачивается на углы от  $90^{\circ}$  до  $180^{\circ}$ .

Одной из проблем при нанесении тонкопленочных покрытий является обеспечение равномерности толщины нанесения пленки по площади подложки. Распространение пара в пространстве над малой зоной его генерации описывается зависимостью:

 $\varphi(\alpha) = \varphi_0 \cos \alpha \tag{32}$ 

где:  $\phi_0$  - поток пара при нормально угле падения,

α – угол между направлением распространения пара и нормалью
 к поверхности зоны расплава.

На практике более справедлива зависимость:

$$\varphi(\alpha) = \varphi_0 \cos^n \alpha$$
, где n>1 (33)

Для получения равномерных покрытий подложки размещают на поверхностях с равной плотностью пара. Перемещают подложки относительно парового потока под углом к оси испарителя. В этой связи целесообразно применять источники пара с большой площадью испарения. Скорость испарения материала можно оценить по формуле Ленгмюра:

$$v_{ucn} = 4.4 * 10^{-4} A * p_{\sqrt{\frac{M}{T}}}$$
(34)

где: А – коэффициент испарения (А=1, для идеального испарителя)

Р – упругость пара при данной температуру, Па

М – массовое число испаряемого материала

Т- температура расплава, К

Увеличения скорости нанесения можно достичь, повышая мощность электронного потока, так как упругость пара зависит от температуры поверхности испарителя почти экспоненциально. Тем не менее, с определенного значения мощности излучателя рост скорости испарения прекращается за счет значительных затрат энергии на рассеяние, возбуждение и ионизацию паров. Отмечается рассеяние электронов в генерируемой ими плазме созданной в потоках с повышенной плотностью пара.

Тем не менее, возникновение пароплазменного состояния над испаряемым веществом открывает новую возможность технологического использования электронного потока – проведение ионного плакирования материалов. Подавая на подложку отрицательный потенциал порядка 100 В и помещая тигель в магнитное поле, при мощности электронного луча в 14 кВт и давлении паров 7\*10<sup>-2</sup> Па на подложке удается получать плотности ионного тока до 100 мА/см<sup>-2</sup>. Специальные конструкции плазматронов для ионного плакирования с электронно-лучевым разогревом материала работают с еще большими плотностями ионных токов.

Для задач интегральной оптики, фотоники и микроэлектроники актуальна задача получения тонкопленочных покрытий, содержащих ничтожные концентрам из источников загрязнения загрязняющих примесей. Одним из источников загрязнения являются остаточные газы в подколпачном пространстве напылительной установки. Электронно-лучевое нанесение тонких пленок, вследствие больших скоростей напыления, позволяет сформировать нужное покрытие за малый промежуток времени и это позволяет минимизировать негативное воздействие остаточных газов. Другим действенным решением по минимизации воздействия остаточных газов на физические свойства создаваемой пленки является построение напылительной установки по схеме «вакуум в вакууме». Метод квазизамкнутого объема позволяет реализовать эту схему. Для нанесения пленок в квазизамкнутом объеме внутри промышленной технологической камеры монтируют дополнительную тонкостенную камеру. В ней выполнено отверстие малой газовой проводимости для транспортировки внутрь камеры электронного луча. После начальной откачки основной технологической камеры до давления 10<sup>-3</sup> Па включается электронный поток, который испаряет геттерирующий материал внутри дополнительной камеры. Конденсация пленки геттера на внутренней поверхности дополнительной камеры сопровождается улучшением вакуума на 2...3 порядка по сравнению с вакуумом в основной камере.

В серийных установках для нанесения тонких пленок проводят оценку величины максимального остаточного давления по соотношению частот столкновений молекул газа и молекул пара с подложкой:

$$\frac{v_{\rm r}}{v_{\rm n}} = 55.5 \frac{M_{\rm n} \rho_{\rm r}}{\rho v_{\rm \kappa}}$$
(35)

где: M<sub>п</sub> – массовое число частиц пара

Р<sub>г</sub> – давление остаточных газов в технологической камере

 $\rho-$ плотность испаряемого вещества

v<sub>к</sub> - скорость конденсации слоя пленки

Таким образом, если во время процесса напыления поток молекул остаточных газов будет меньше потока паров напыляемого вещества раз в 15 ...20, то такой режим напыления можно считать эквивалентным высоковакуумному. Поэтому необходимо использовать или стремиться к применению импульсных режимов работы электронно-лучевых испарителей. Для примера, импульсное напыление при частотах 10 – 1000 Гц даже при форвакуумном давлении 10...10<sup>-1</sup> Па по результатам эквивалентно нанесению пленок в вакууме порядка 10<sup>-6</sup> ... 10<sup>-7</sup> Па. Кроме того, импульсный режим способствует образованию сплошной пленки при меньшей ее толщине, а также лучшему сохранению исходного состава.

Типовой режим для установки с электронной пушки с мощностью P=3кВт: ускоряющее напряжение – 5 - 20кВ, плотность мощности – 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов – 100 Гц, длительность импульса – 1мс, скорость роста пленки – 1-3 мкм/сек. За один импульс испаряется от одного микрограмма до 10 микрограмм массы вещества.

Такие режимы могут быть осуществлены на различных электроннолучевых отечественных установках, в частности ЛЭУ-9, УВН-73П-1.

# МЕТОДИКА НАПЫЛЕНИЯ:

Одним из привлекательных свойств SiO<sub>x</sub>, в частности, SiO является высокое равновесное давление паров, возрастающее с 0,1 мм рт.ст. при 1050 °С до более чем 20 мм рт.ст. при 1600 °С. Поэтому приемлемые скорости испарения и скорости осаждения SiO достигаются при гораздо меньших температурах, чем в случае испарения SiO<sub>2</sub>. SiO испаряется путем возгонки начиная с температуры 1100 °С. Это вещество является стабильным соединение только в газообразном состоянии, я в твердом имеет тенденцию к окислению до диоксида кремния. Такой процесс окисления происходит при температурах выше 1100 °С. Сравнительно однородные пленки SiO можно получить при импульсном режиме осаждения и остаточном давлении кислорода и паров воды в подколпачном пространстве ниже 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. При этом температура зоны испарения не должна превышать 1200 °C, иначе, при более высоких температурах SiO разлагается с выделением кластеров кремния. Пленки SiO, осажденные при давлении ниже 10<sup>-5</sup> мм рт.ст., со скоростями осаждения от 5 до 15 А/сек., аморфны, имеют янтарную окраску и плотность 2,2 г/см<sup>3</sup>. При скоростях осаждения 20-30 А/сек. пленки имеют плотность более высокую, так как имеют в своем составе кластеры Si и SiO<sub>2</sub>. Поэтому, в зависимости от температуры зоны испарения и скорости осаждения, пленки могут иметь переменный состав, содержащий кластеры Si, SiO<sub>2</sub>, SiO и Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Испаряют SiO<sub>x</sub>, загружая испаритель порциями в виде таблеток с диаметром не более 5 мм. Повышение температуры испаряемого вещества с SiO должно быть медленным и плавным, так как интенсивное нагревание зоны взаимодействия материала с электронным лучом приводит в выбросу частиц SiO с испарителя.

В тот момент, когда начинается испарение SiO, происходит уменьшение давления остаточных газов в рабочей камере. последующее увеличение температуры зоны испарения вызывает дальнейшее уменьшение давления в 3-4 раза. Уменьшение давления остаточных газов во время испарения SiO обусловлено химическим взаимодействием поверхностных молекул пленки SiO с молекулами остаточных газов (кислород и пары воды), переходящих в конденсированную фазу в результате химических реакций.

Оптимальными считают следующие режимы напыления SiO: давление остаточных газов  $10^{-5}$  мм рт.ст., температура подложки 250-300  $^{0}$ С, температура зоны испарения 1150-1250  $^{0}$ С, скорость осаждения от 5 до 15 А/сек. Для контроля измерения основных диэлектрических параметров тонкой пленки SiO<sub>x</sub> : диэлектрической проницаемости є, необходимо в едином технологическом цикле напылять пленки на металлическую подложку.

Для определения диэлектрической проницаемости є синтезируемую пленку напыляют между двумя плоскими металлическими электродами, выполненными из Al, Cu или Ti. Металлические тонкопленочные электро-

ды совместно с тонкой диэлектрической пленкой SiO<sub>x</sub> образуют плоский тонкопленочный конденсатор (Puc.16).



Рис.16

Вид сверху на поверхность подложки после этапов напыления:

а - нижняя сторона подложки - 1 (металл 2);

б -диэлектрическая пленка SiO<sub>x</sub> - 3;

в - верхний металлический электрод - 4

Такой конденсатор изготавливается на диэлектрической подложке путем последовательного напыления через свободную маску тонких пленок: металл –  $SiO_x$  – металл. Тонкие металлические пленки осаждают локально в виде полосок шириной 1-2 мм. Нижние полоски, контактирующие непосредственно с подложкой, образуют угол в 90<sup>0</sup> с верхними металлическими полосками, расположенными непосредственно на пленке SiO<sub>x</sub>.

Для измерения величины диэлектрической проницаемости пластина «свидетель» с напыленными электронами помещается в электрическую схему, соединенную с мостом переменного тока E8-12.

Емкость конденсаторов, собственно, измеряет цифровой мост E8-12 через 8-10 мин, после его включения в сеть переменного тока. Толщина пленки SiO<sub>x</sub> измеряется с помощью микроинтерферометра МИИ-4, геометрические размеры верхних и нижних электродов измеряются с помощью микроскопа МБС-1. На основе измеренных значений емкости С (мост E8-12), площади его обкладок S, равной произведению сторон  $l_1$ (длина металлической полоски) на  $l_2$ (ширина полоски) и толщины d, значение диэлектрической проницаемости рассчитывается по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot h}{\varepsilon_0 S} \tag{36}$$

Для измерения толщины пленки, которая имеет величину порядка длины волны света, наиболее применимым методом является метод оптической интерферометрии. В данной лабораторной работе будет использован микроинтерферометр Линника МИИ-4. На интерференционной картине, наблюдаемой оператором при работе в монохроматическом свете в поле зрения должны быть видны чередующиеся черные и светлые полосы. Переход от одной светлой полосы к соседней светлой полосе соответствует изменению оптической разности хода между интерферирующими лучами на одну длину волны. Если на наблюдаемой поверхности исследуемого образца имеется бугор (или впадина) с высотой (или глубиной)  $\beta = \lambda/2$  (Рис.17), то в этом мести интерференционные полосы искривляются, смещаясь на величину одного интервала между полосами (Рис. 17).

Если в области неровности интерференционные полосы в поле зрения смещаются на величину одного интервала между полосами, то это означает, что в области неровности оптическая разность хода лучей изменяется на одну длину волны, а высота (или глубина) неровности равна  $\lambda/2$ . Таким образом, зная длину волны света, падающего на образец, можно найти высоту (или глубину) неровности  $\beta$  по формуле:

$$\beta = \frac{\lambda}{2} \cdot \Delta N \tag{37}$$

где: *△N* - величина изгиба выделенной черной полосы (доли интервала или число интервалов, просуммированное с их долями), измеренная с помощью интерферометра МИИ-4



Пленка на подложке Подложка





Рис.18 Вид подложки с напыленным участком тонкой пленки

Зная длину волны света, величину интервала между черными полосами и величину изгиба вниз, толщина пленки вычисляется по формуле:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{F}{f} \tag{38}$$

С помощью интерферометра МИИ-4 на длине волны 540 нм наименьшая высота (или глубина) неровности (рис.18), которую можно измерить, составляет 27 нм.

#### МЕТОДИКА РАБОТЫ:

1. Включить установку вакуумного напыления. Выполнить подготовку подложек размером 24 х 10 мм (провести химическое и УЗ обезжиривание, сушку, отжиг и финишную ионную очистку в вакууме).

Осуществить вакуумное напыление металла через первую маску ( шаблон №1). Ширина осажденных металлических полос должна быть от 1 до 2 мм. Заменить шаблон-маску в кондукторе на маску № 2, поместить навеску SiO в испаритель, откачать рабочую камеру до давления 1-2 x 10<sup>-1</sup> мм рт.ст. Выполнить ионную очистку подложек в течение 15 минут, при токе газового разряда 150 мА и температуре подложек 200-220 °C. Выключив газовый разряд (убрав ионную очистку поверхности) и, далее, откачав камеру до давления 0.8 – 0.5 х 10<sup>-3</sup> мм рт.ст., включить ионизационный манометр и откачать камеру  $(1 - 2) \ge 10^{-5}$  мм рт.ст. Включить электроннолучевой испаритель и увеличивая ток до значения 20 - 30 мА, прогреть навеску с испаряемым веществ, Далее увеличивая ток в луче до 100-170 мА и не допуская выброса частиц SiO из испарителя, начать процесс напыления. В тот момент, когда начнется испарение SiO, давление остаточных газов упадет ниже 1 х  $10^{-5}$  мм рт.ст., открыть заслонку (шибер), и с этого момента начать отсчет времени осаждения SiO. По истечении двух минут осаждения SiO, закрыть шибер и выключить электронно-лучевой испаритель. Через 10 мин. после осаждения пленок SiO напустить воздух в камеру и, подняв колпак, извлечь подложки с маской № 2. Заменить маску № 2 на маску № 3 и произвести вакуумное напыление металла исключая операцию ионной очистки. при напылении второго слоя металла температуру подложек держать в интервале 120-140 °C. Через 10 минут после второго напыления пленки металла напустить воздух в рабочую камеру, и, подняв колпак, извлечь образцы с маской № 3.

2. Для определения величины диэлектрической проницаемости пленки  $SiO_x$  провести измерение емкости полученных конденсаторов с помощью моста E8-12. Для этого закрепить подложку с конденсаторами на столике с манипуляторами с помощью металлического зажима, который является одним из электродов цепи. Зажим необходимо подключить к контактной площадке нижних металлических полосок. Второй металлический электрод опустить винтом манипулятора на верхний металлический вывод

одного из конденсаторов вне области перекрытия. Записать показание емкости.

3. Измерение толщины напыленной пленки производится с помощью интерферометра МИИ-4. Для этого включают лампочку накаливания, помещают подложку с нанесенной пленкой на столик прибора таким образом, чтобы поверхность с пленкой была обращена к объективу. С помощью микрометрического винта добиваются резкого изображения поверхности пленки. После этого, перемещая столик прибора с образцом, вводят в поле зрения границу перехода от подложки к напыленной диэлектрической пленки. Далее проводят настройку микроинтерферометра таким образом, чтобы в его поле зрения были одновременно видны исследуемая поверхность образца и интерференционные полосы, где наблюдается переход от подложки к напыленной пленке. Величина интервала f выражается числом делений шкалы барабанчика окулярного микрометра, при наведении нитей перекрестия посередине черной полосы. Первый отсчет N производится по шкалам окулярного микрометра при совпадении той нити перекрестия, которая параллельна черной полосе, с середины этой полосы. Затем, медленно вращая барабанчик окулярного микрометра, совмещают эту же нить перекрестий с серединой соседней черной полосы и выполняют второй отсчет N<sub>2</sub> по шкалам окулярного микрометра. Величину интервала f между полосами определяют как абсолютную величину разности значений первого и второго отсчетов. Величину F изгиба вниз выделенной черной полосы также выражают в делениях шкалы барабанчика окулярного микрометра. При измерении величины F ту нить перекрестия, которая параллельна интерференционным полосам, совмещают с серединой нижней черной полосы и производят отсчет N<sub>3</sub> по шкалам окулярного микрометра. Затем, медленно вращая барабанчик окулярного микрометра, это же нить перекрестия совмещают с серединой черной полосы, наблюдаемой у поверхности участка пленки SiO и изогнутой вниз.

4. По шкале окулярного микрометра выполняют отсчет  $N_4$  (рис.19).




Величина F изгиба вниз выделенной черной полосы в делениях шкалы барабанчика окулярного микрометра определяют как абсолютную величину разности значений N<sub>3</sub> и N<sub>4</sub>. Искомую толщину напыленной пленки вычисляют по формуле:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{F_1}{f} = \frac{\lambda}{2} \cdot \left| \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} \right|$$
(39)

Полученное выражение толщины напыленной пленки подставляем в формулу для вычисления диэлектрической проницаемости.

5. Для вычисления значения показателя преломления материала тонкой пленки, необходимо вычислить величину изгиба вверх  $F_2$  выделенной черной полосы при переходе от поверхности металлической пленки к поверхности пленки диэлектрика. Величина изгиба  $F_2$  вверх вычисляется в делениях шкалы барабанчика окулярного микрометра аналогично описанной выше методике. Снимают отсчет  $N_5$  и  $N_6$  по шкалам окулярного микрометра. Величину  $F_2$  изгиба вверх выделенной черной полосы в делениях шкалы барабанчика окулярного микрометра определяют как абсолютную величину разности значений  $N_5 - N_6$ . Вычисляют показатель преломления п по формуле:

$$n = 1 + \frac{1}{h} \cdot \frac{\lambda}{2} \frac{F_2}{f} = 1 + \frac{1}{h} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \left| \frac{N_5 - N_6}{N_1 - N_2} \right|$$
(40)

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Расскажите о составе установки для нанесения тонких пленок электронно-лучевым методом.

2. Какие схемы электронно-лучевых испарителей применяются в лабораторных и промышленных установках нанесения тонких пленок и установках плавления материала.

3. Какие величины вакуума должен соблюдать оператор установки, чтобы реализовать режим напыления тонких пленок.

4. Каким методом можно измерить толщину напыляемой тонкой пленки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Технология тонких пленок: справочник// под редакцией Л. Мейсела, Р. Глэнга, М. Советское Радио, т.1 и т.2, 1977.

2. В.Н.Черняев «Физико-химические процессы в производстве РЭА», Москва, Высшая школа, 1987.

3.Л. Холленд «Нанесение тонких пленок в вакууме», Москва Госэнергоиздат, 1963

4. Б.С. Данилин «Вакуумное нанесение тонких пленок», Москва, Энергоиздат, 1967

5. Р.Берри, П.Холл, М. Гаррис «Тонкопленочная технология», Москва ,Энергия, 1972.

#### Лабораторная работа № 4 Метод опто-акустической спектроскопии для исследования степени пористости

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Создание структур, содержащих слой нанопористого кремния. Исследование величины пористости слоя методом опто-акустического зондирования слоя УЗ волной.

# ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Монокристаллический кремний, нанопористый кремний, система Иммерсионная жидкость-полупроводник.

# ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Определение степени пористости полученного нанопористого кремния методом ОА спектроскопии.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

Для диагностики степени пористости и толщины слоя на подложке кремния предлагается использовать метод оптико-акустической (ОА) спектроскопии описанный в работе [5]. Схема установки ОА спектроскопии приведена на Рис.20



Рис.20

Схема установки оптоакустического зондирования пористого слоя. 1-генератор импульсов зондирования; 2-зондирующий твердотельный лазер; 4-схема усиления и обработки принятого эхо-сигнала; 5-ПЭВМ Метод ОА-спектроскопии позволяет из анализа зондирующего ультразвукового (УЗ) импульса и спектра пропускания ультразвука структурой в широкой полосе частот определить фазовые скорости продольных акустических волн в компонентах исследуемой структуры и вычислить толщины ее слоев. Необходимо отметить, что в качестве иммерсионной жидкости можно использовать этиловый спирт (этанол) или изопропиловый спирт (изопропанол). Выбор данной иммерсионной жидкости был обусловлен тем, что этанол и изопропанол хорошо абсорбируются пористым кремнием и легко из него испаряются.

Пусть на пластину толщиной d, состоящую из монокристаллического кремния, падает нормально плоская звуковая волна. Проходя через образец, звуковая волна испытает многочисленные отражения на его границах. Допустим, что число переотражений звукового сигнала внутри образца - n (Puc.21) (т.е. звук совершит двойной пробег в пластине n раз). Обозначим задержку по времени первого зарегистрированного на нижней границе образца переотражения сигнала (2) относительно первого зарегистрированного на разна (1) за  $\Delta t_1$ , второго переотражения (3)- за  $\Delta t_2$ , а n - го переотражения – за время  $\Delta t_n$ .

Легко видеть, что скорость звука в монокристаллическом образце <sup>*V*</sup>*S*<sup>*i*</sup> можно рассчитать по любой из следующих формул [5]:

$$V_{Si} = \frac{2d}{\Delta t_1}$$

$$V_{Si} = \frac{4d}{\Delta t_1}$$

$$V_{Si} = n \frac{2d}{\Delta t_1}$$
(41)

Представим теперь, что продольная звуковая волна падает на кремниевую пластину, состоящую из двух слоев: нижнего- монокристаллической основы (подложки) и верхнего - тонкого пористого слоя. 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 (рис.21).



Картина переотражений ультразвукового сигнала: а) в монокристаллическом образце (Si), б) в кремниевом образце с пористым слоем.

Первым на выходе из подложки будет зарегистрирован сигнал, прошедший через образец (1). Так как пористый слой образца тоньше нижнего, то 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  $\Delta t_{12}$ . Соответствующие задержки для остальных сигналов обозначим как  $\Delta t_{13}$ ,  $\Delta t_{14}$ . Нетрудно видеть, что эти величины можно рассчитать по следующим формулам:

$$\Delta t_{12} = \frac{2h}{V_{por-Si}} + \frac{d-h}{V_{Si}}$$

$$\Delta t_{13} = \frac{2(d-h)}{V_{Si}}$$
(42)

$$\Delta t_{14} = \frac{2h}{V_{por-Si}} + \frac{2(d-h)}{V_{Si}}$$

где: V- скорость звука в пористом кремнии.

Тогда толщину пористого слоя можно определить из приведенных выше формул следующим образом:

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

$$h = d - \frac{V_{Si} \cdot \Delta t_{13}}{2}$$

$$h = \frac{V_{por-Si}}{2} \frac{(V_{Si} \cdot \Delta t_{14} - 2d)}{V_{Si} - V_{por-Si}}$$
(43)

Если переотражение звукового сигнала в пористом слое отсутствует, то  $\Delta t_{13} \equiv \Delta t_{12}$ 

и h пористого слоя определяется по формуле:

$$h = d - \frac{V_{Si} \cdot \Delta t_{12}}{2} \tag{44}$$

Допустим, что толщина пористого слоя образца известна. Тогда можно рассчитать скорость продольной звуковой волны в пористом кремнии, необходимую, как будет показано в дальнейшем, для расчета его степени пористости.

Предположим, что плоская акустическая волна, падая нормально в момент времени  $t_0$  на поверхность монокристаллической кремниевой пластины, будет зарегистрирована 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 составит  $\Delta$  t=t<sub>2</sub>-t<sub>1</sub>. Эта задержка, очевидно, будет обусловлена различными скоростями звука в пористом и монокристаллического образцов одинакова, скорость звука в пористом слое  $V_{por-Si}$  можно определить по следующей формуле:

$$V_{por-Si} = \frac{h \cdot V_{Si}}{h + V_{Si} \cdot \Delta t}$$
(45)

где h- толщина пористого слоя образца.

Таким образом, нам удалось определить глубину пористого слоя, теперь осталось найти связь между значениями фазовой скорости ультразвука в пористом кремнии и величиной его пористости. Как отмечалось выше, этанол, используемый в качестве иммерсионной жидкости, впитывался в пористый слой исследуемого образца, образуя вместе с ним комбинированную среду кремний - этанол. Поскольку размеры пор материала были гораздо меньше минимальной длины волны в зондирующем УЗ импульсе, то для расчета можно воспользоваться моделью двухфазной смеси.

Допустим, что объемное содержание кремния в пористом слое составляет  $\eta$ . Тогда объемное содержание этанола в слое будет (1- $\eta$ ). Плотность комбинированной среды  $\rho_{por-Si}$ , которой является пористый слой, очевидно, будет связана с плотностями кремния  $\rho_{si}$  и этанола  $\rho_{sp}$  следующим образом:

$$\rho_{por-Si} = \eta \rho_{Si} + (1 - \eta) \rho_{sp} \tag{46}$$

Представим, что на пористый слой исследуемого образца падает плоская акустическая волна. Скорость звуковой волны в слое можно выразить через приращения акустического давления и плотности слоя [5,6]:

$$\frac{\partial p}{\partial \rho_{por-Si}} \approx \frac{\Delta p}{\Delta \rho_{por-Si}} = V_{por-Si}^2$$
(47)

Аналогично выражается скорость звука в кремнии и этаноле:

$$\frac{\Delta p}{\Delta \rho_{Si}} = V_{Si}^2 \frac{\Delta p}{\Delta \rho_{Sp}} = V_{Sp}^2 \tag{48}$$

Тогда, приращение плотности комбинированного пористого слоя определяется как:

$$\frac{\Delta \rho_{\text{por}-Si}}{\Delta \rho_{\text{por}-Si}} = \eta \frac{\Delta \rho_{Si}}{\Delta \rho_{Si}} + (1-\eta) \frac{\Delta \rho_{Sp}}{\rho_{Sp}}$$
(49)

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

$$V_{por-Si}^{2} = \frac{1}{\rho_{por-Si}(\eta / \rho_{Si}V_{Si}^{2} + (1 - \eta) / \rho_{Si}V_{Sp}^{2})}$$
(50)

Из этой формулы получается уравнение, которое определяет  $\eta$  :  $a\eta+\beta\eta+\gamma=0$ 

где:

$$a = \left(\frac{1}{V_{Si}^{2}} + \frac{1}{V_{Sp}^{2}} - \frac{\rho_{Sp}}{\rho_{Si}V_{Si}^{2}} - \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Sp}V_{Sp}^{2}}\right)$$
$$\beta = \left(\frac{\rho_{Sp}}{\rho_{Si}V_{Si}^{2}} - \frac{\rho_{Si}}{\rho_{Sp}V_{Sp}^{2}} - \frac{2}{V_{Sp}^{2}}\right)$$

$$\gamma = \left(\frac{1}{V_{Sp}^2} - \frac{1}{V_{por-Si}^2}\right)$$

Уравнение имеет два решения:

$$\eta_1 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha}$$

$$\eta_2 = \frac{-\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha}$$

Величины  $\rho_{Si}$ ,  $\rho_{Si}$ ,  $V_{Sp}$  хорошо известны:

$$\begin{array}{ll} \rho_{Si} = 2.33 \cdot \ 10^3 \ \mbox{kg/m}^3, \ \ \rho_{sp} = 0.79 \cdot \ 10^3 \ \mbox{kg/m}^3, \\ V_{Si} = 8.43 \cdot \ 10^3 \ \ \mbox{m/c}, \quad V_{Sp} = 1.17 \cdot 10^3 \ \ \mbox{m/c}. \end{array}$$

Поэтому а <0, b >0. Видно, что скорость звука в комбинированном пористом слое  $V_{por-Si}$  больше скорости звука в этаноле  $V_{Sp}$  и равна ей только при 100%-ной пористости (отсутствие пористого слоя). Следовательно,  $\gamma \ge 0$ . При этих условиях  $\eta_1 \ge 0$ ,  $\eta_2 < 0$ . Тогда имеет место только одно решение:  $\eta_1$  имеет смысл и  $\eta = \eta_1$ .

Степень пористости слоя, связана с объемным содержанием кремния следующим образом [6]:

$$P=1-\eta \tag{51}$$

где: η определяется по формуле, соответствующей второму решению.

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

Максимальная погрешность измерения степени пористости этим методом составляет ~5% [5,6].

#### МЕТОДИКА РАБОТЫ:

Для изготовления экспериментальных структур используется кремний марки КДБ-10 или КДБ-4, кристаллографической ориентации (100). Предварительно очищенные от органических загрязнений пластины монокристаллического кремния металлизируются слоем Al, Cu или Ni со стороны, противоположной стороне, подвергнутой электрополировке. В реактор помещается пластина кремния электрополированной стороной вверх, к металлизированной стороне присоединяется прижимной электрод. Объем реактора заполняется травильным раствором, состоящим из (48% HF, 1часть): (96% С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1 часть).

# Внимание, все работы с растворами HF проводить в резиновых перчатках, защитном переднике, защитном лицевом щитке и в химическом шкафу под вытяжкой!

В реактор опускается платиновый электрод и электрохимический реактор (Рис.13) подключается к источнику тока. Электрическая схема установки и подключения реактора приведена на Рис.12.

С помощью источника тока выставляется рабочий ток из расчета 15...25 мА/см<sup>2</sup>.

Электрохимическое травление поверхности кремния проводится в течении 10 – 25 минут при естественном освещении. По окончании процесса электрохимического травления отключается источник тока, травильный раствор сливается во фторопластовый или полипропиленовый сосуд с завинчивающейся крышкой. Из реактора вынимается пластина монокристаллического кремния со сформированным на поверхности слоем нанопористого кремния. Далее пластина монокристаллического кремния отмывается под струей дистиллированной, либо деионизованной воды с целью отмывания от остатков травильного раствора. Далее пористый слой пропитывается этанолом из пипетки до видимого насыщения.

Для определения степени пористости полученного слоя нанопористого кремния структура монокристаллический кремний – нанопористый кремний помещается в образцедержатель установки оптико-акустической спектроскопии. На поверхность пористого слоя наносится капля иммерсионной жидкости (масло с коллоидным углеродом), служащей, собственно, оптоакустическим преобразователем.

Для решения поставленной задачи луч импульсного Nd:YAG-лазера (длина волны излучения  $\lambda = 1.06$  мкм, длительность импульса около 10...15 нс, энергия в импульсе 5...10 мДж, частота повторения импульсов 2...10 Гц) направляется на поверхность иммерсионной капли.

Акустический импульс, прошедший через образец, попадает на широкополосный пьезоэлектрический приемник, находящийся на тыльной стороне исследуемой структуры. Пьезоэлектрический приемник сделан из ниобата лития.

Электрический сигнал с пьезоприемника регистрируется блоком обработки сигнала (усиление сигнала, цифровая фильтрация, A/D преобразование и передача данных по сети в ПЭВМ) Полоса пропускания усилителя составляет около 200 МГц. Обработка зарегистрированных сигналов производится на персональном компьютере (ПЭВМ).

Толщина пористого слоя d измеряется с помощью оптической микроскопии. Вычисляем по данным OA спектроскопии время задержки Δt необходимое для расчета скорости продольной акустической волны по формуле (42). Скорость УЗ волны в пористом слое рассчитывается по формуле (45). Величина пористости слоя пористого кремния рассчитывается на основании формулы (45), решения уравнения (50) и формулы (51).

# КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что такое ориентация (100) и (111) в монокристаллическом кремнии?

2. Как различается скорость травления кремния по различным направлениям?

3. Какие вещества используются для травления поверхности кремния?

4. Расскажите о гравиметрическом методе определения пористости материалов и величине погрешности методов.

5. Расскажите о методе оптико-акустической лазерной спектроскопии.

6. Расскажите о ОА- методе определения пористости материалов и величине погрешности метода.

7. Каким образом вычисляется толщина слоя нанопористого слоя и величина пористости слоя нанопористого кремния методом ОА спектроскопии?

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Плесков «Электрохимия полупроводников», Москва, Наука, 1969.

2. С.А.Гаврилов, А.Н. Белов «Электрохимические процессы в технологии микро и наноэлектроники», Москва, ООО «Высшее образование», 2009.

3. Майзель «Планарная технология», Москва Радио и Связь, 1969.

4. «Обработка поверхности кремния», Москва, Радио и Связь, 1968.

5. В.Э.Гусев, А.А. Карабутов «Лазерная оптоакустика», Москва, Физматлит, 1991.

6. С.М. Жаркий, А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов, Н.М. Подымова, В.Ю. Тимошенко «Изучение слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом», ФТП, 2003, т.37,вып.4, с.485.

## Лабораторная работа № 5

#### Выращивание слоя окисла на поверхности монокристаллического кремния методом термического окисления

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Создание структур, содержащих слой термического диоксида кремния. Исследование роста слоя диоксида кремния в зависимости от времени термического окисления при фиксированной температуре окисления.

# ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Монокристаллический кремний, диоксид кремния, система Si-SiO<sub>2</sub>.

# ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Выращивание слоя из диоксида кремния на поверхности монокристаллического кремния в парах воды.

2. Исследование зависимости толщины слоя, выращиваемого диоксида кремния, от времени окисления, при постоянной температуре окисления и постоянном составе окислительной среды.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

На сегодняшний момент самые используемые способы получения структуры Si-SiO<sub>2</sub> это термический. "Термические окислы" получаются в реакторе при ускоренной нагревом реакции окисления поверхности моно-кристаллического кремния кислородом, водой и т.д.

"Окисление в парах воды" – называют высокотемпературную реакцию Si с парами воды, схема установки изображена на Рисунке 22 .



1 – дистиллированная вода, 2 – печь,

3 – термопара, подведенная к кремнию, 4 – нагреватели.

Первые слои диоксида кремния образуются за счёт хемосорбции воды, затем реакция идет либо между поверхностными атомами кремния, связанными в кристаллической решетке, и молекулами воды, находящимися в междоузлиях окисла:

$$H_2 O + Si - Si \rightarrow Si - O - Si + H_3 \tag{52}$$

Либо между промежуточной группой гидроокиси кремния и кремнием. В последнем случае реакция, протекающая вблизи границы газ - окисел:

$$H_2 O + Si - O - Si \rightarrow 2(Si - OH) \tag{53}$$

На границе окисел - кремний:

$$2(Si - OH) + Si - Si \to 2(Si - O - Si) + H_2$$
(54)

Образовавшиеся водород из реакций (52) и (54) диффундирует от границы окисел – кремний, и может реагировать с другими частицами окиси, образуя гидроксильные группы.

Если ограничивается скорость окисления количеством воды у границы раздела, то рост окисла протекает по параболическому закону. Это происходит при температуре больше  $1100^{\circ}$ С, при условиях ограничения скорости диффузии, отношение между толщиной окисла x и временем t имеет вид:

$$x^2 = ct \tag{55}$$

При температуре ниже 1100°С рост окисла описывается формулой:

 $x^2 + c_1 x = c_2 t$ 

В случае окислении кремния в парах воды при высоком давлении, при температурах 500 – 800 °C, наблюдается линейный рост окисла. Линейный рост происходит, когда скорость химической реакции на границе окисел – кремний ограничивает скорость окисления. При x < 200 Å кинетика окисления усложняется механизмом туннелирования [1, 2].

Зависимость скорости окисления от ориентации представлена в Таблице 2.

Скорость окисления в водяном паре:

$$V = B_1 \frac{P}{T} e^{-\frac{B_2}{kT}} = \frac{P}{T} 10^{B_3 - \frac{B_1}{T}} [Å/мин]$$
 (56)  
где: Р - давление, атм; Т – температура, К.

Ориентация	В₁, 10 <sup>8</sup> Å*К/мин*атм	B <sub>2</sub> , эв	BB <sub>3</sub>	B <sub>1</sub> , K
110	3,3	1,23	99,52	6200
311	5,8	1,3	99,76	6550
111	4,4	1,29	99,64	6500

Таб. 2. Влияние ориентации Si на скорость окисление в водяном паре

Для кремния (111) соотношение между временем, температурой и толщиной окисла показано на рисунке 23. Эти кривые хорошо совпадают с экспериментальными при температурах окисления 1100°С и выше, однако для низких температур они аппроксимационные.



Выращивание окисла в водяных парах.

Окисление кремния в водяном паре проводит к росту толстого окисла с толщинами около 1 мкм. Скорость роста в таких условиях пропорциональна давлению и в некотором диапазоне температур линейна. При давлении больше 100 атм. будет наблюдаться отклонение от линейности, связанное с растворимостью окисла в парах воды при этих давлениях.

При некоторых температурах и в определенном давлении поверхность кремния будет, не окисляется, а травиться, эти значения показаны в Таблице 3.

Температура, К	Давление пара, атм.	
773	500	
848	500	
923	400	
1023	200	
1123	150	

Таб.3 Параметры температуры и давления для режима травления Si

При окислении в атмосфере сухого кислорода окислителем являются ионы кислорода. Окисел растет в основном на границе раздела окисел – кремний. Схема окислительной установки приведена на Рисунке 24.



Рис.24

Установка для окисления сухим кислородом. 1 – осушители, 2 – фильтр, 3 – печь для окисления, 4 – термопара подведенная к кремнию.

При низких температурах кинетика окисления устанавливается в основном скоростью реакции на границе раздела, а не диффузией ионов кислорода. При температуре меньше 1000 °С происходит отклонение от параболического закона в сторону линейности. На Рисунке 25 приведены параметры роста термического диоксида кремния в атмосфере «сухого» кислорода.



Рис.25. Параметры роста окисла в атмосфере сухого кислорода. Давление составляет 1 атм.

Окисление во влажном кислороде происходит быстрее, чем в атмосфере сухого кислорода, при этом содержание влаги в потоке газа играет главную роль в скорости окисления. Отличием установки по окислению в «сухом» кислорода от установки по окислению во «влажном» кислороде является наличием в составе второй установки водяной бани. Во всех обычных диапазонах температур замена водяной бани и продувка инертным газом не влияет существенно на рост окисла,

Главное же отличие окисления во влажном кислороде от сухого (и в парах воды), является возможность менять концентрацию окислителя. Окислителем служит смесь кислорода и паров воды, причем их соотношение можно варьировать до 100% того или иного компонента.

Обычно температура водяной бани не ниже комнатной, а поток газа - носителя составляет не менее чем 200 см<sup>3</sup>/мин.

#### МЕТОДИКА РАБОТЫ:

По заданию преподавателя выбирается монокристаллический кремний р-типа или п-типа, кристаллографической ориентации (100) или (111). Преподаватель задает толщину выращиваемого термического окисла в диапазоне 200 – 800 нм и технологию по которой происходит выращивание термического окисла: в сухом кислороде или в парах воды. Преподавателем задается процентное содержание паров воды в окислительной атмосфере.

Далее студенту необходимо рассчитать технологические параметры режима окисления пользуясь приведенными выше графиками.

После согласования с преподавателем технологических параметров режима термического окисления (температура окисления, время окисления, метод окисления, расход окислительной газовой смеси) следует подготовить кварцевый реактор для загрузки пластин и выбрать на терморегуляторе режим предварительного нагрева до 950<sup>0</sup>C.

Пластины монокристаллического кремния очищаются от органических загрязнений с помощью отмывки в моющем растворе и мойке в органическом растворителе. Далее пластины промываются в деионизированной воде или в дистиллированной воде.

После операции осушения поверхности кремниевой пластины она помещается на кварцевую лодочку и задвигается внутрь предварительно нагретого до 950°С кварцевого реактора и закрывают заслонку. Через реактор пропускается окислительная газовая смесь, согласно рассчитанного студентом параметра расхода. Температура внутри кварцевого реактора измеряется с помощью термопары и поддерживается постоянной с помощью ПИД-регулятора, управляющего печкой резистивного нагрева находящейся на поверхности реактора.

Пластины кремния выдерживаются в центральной зоне нагретого реактор согласно времени выращивания термического окисла, далее нагреватель отключается и пластина кремния остывает вместе с печкой до 250°C. Это делается для уменьшения термических напряжений в структуре Si-SiO<sub>2</sub>.

После остывания пластины кремния со слоем  $SiO_2$  проводится грубая экспресс оценка толщины окисла по цвету, согласно таблице, приведенной в работе [2]. Далее с помощью маскирования в парафине и химического травления в растворе плавиковой кислоты формируется  $Si-SiO_2$  структура, содержащая ступеньку из окисла на поверхности монокристаллического кремния.

С помощью интерферометра МИИ-4, по методике, описанной в лабораторной работе №3, определяют толщину выращенного термическим окислением диоксида кремния.

# КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Что такое ориентация (100) и (111) в монокристаллическом кремнии?

2. Как различается скорость окисления кремния по различным кристаллографическим направлениям?

3. Какие вещества используются для окисления поверхности кремния?

4. Расскажите о методах окисления поверхности монокристаллического кремния, не использующих электрохимические процессы.

5. Расскажите о методах окисления поверхности монокристаллического кремния, с использованием электрохимических процессов.

6. Расскажите о различиях в электрофизических и оптических свойств окисла кремния выращенного на поверхности кремния методом термического окисления и методом анодного окисления.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Майзель «Планарная технология», Москва Радио и Связь, 1969.

2. С.Зи. «Физика полупроводниковых приборов», М., Мир, 1984, Т1 и Т2.

#### Лабораторная работа № 6 Исследование фотолюминесценции нанокластеров полупроводников в структуре Si-SiO<sub>2</sub>

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Измерение спектров фотолюминесценции в структурах Si-SiO<sub>2</sub>, содержащих нанокластеры Si или Si/Ge.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Структуры, содержащие слой термически окисленного нанопористого кремния, структуры, содержащие слой диоксида кремния с нанокластерами Si/Ge, структуры, содержащие слой нанопористого кремния.

# ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Экспериментальное исследование спектров фотолюминесценции структур, содержащих слой нанопористого кремния

2. Экспериментальное исследование спектров фотолюминесценции структур, содержащих нанокластеры кремния, инкапсулированные в слой диоксида кремния.

3. Экспериментальное исследование спектров фотолюминесценции структур, содержащих нанокластеры Si/Ge, инкапсулированные в диоксид кремния.

# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

#### Типы люминесценции

У полупроводников, находящихся в возбужденном состоянии, может наблюдаться испускание электромагнитного излучения - люминесценция, которая является процессом, обратным поглощению. Такое состояние вещества можно осуществлять различными способами. При фотолюминесценции излучение появляется за счет поглощаемой энергии света. Свечение, возникающее при бомбардировке образца электронами, называют катодолюминесценцией. Люминесценция может наблюдаться при возбуждении вещества рентгеновским (рентгенолюминесценция) и γ-излучением (радиолюминесценция). Возбуждение может происходить под действием электрического поля (электролюминесценция) или в результате механического воздействия на вещество (триболюминесценция), а также при химических и биологических процессах (хемо - и биолюминесценция).

Согласно определению, впервые сформулированному С. И. Вавиловым, люминесценция есть избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. Данное определение отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения тела и дает право отнести ее к разряду неравновесных излучений. Кроме того, это определение выделяет люминесценцию из всех других видов неравновесного излучения, таких, как отражение и рассеяние света, тормозное излучение, излучение Вавилова—Черенкова и др.

Люминесценция, как любое электромагнитное излучение, характеризуется интенсивностью, спектральным составом, поляризацией, когерентностью и длительностью послесвечения. И только длительность послесвечения отличает люминесценцию от всех других видов неравновесного излучения, которые практически безъинерционны; их длительность составляет примерно период световых колебаний (10<sup>-15</sup>с). В случае люминесценции акты поглощения и излучения света разделены промежуточными процессами, что и приводит к продолжительному существованию свечения после прекращения возбуждения.

У твердых тел различают три вида люминесценции: мономолекулярную, метастабильную и рекомбинационную. Люминесценция, которая происходит во время возбуждения, носит название флюоресценции. Люминесценция, которая продолжается некоторое время после окончания возбуждения, называется фосфоресценцией.

#### Мономолекулярное свечение твердых тел

Мономолекулярное и метастабильное излучение твердых тел имеет место в том случае, когда поглощение и излучение света происходят внутри примесного центра.

Спектры люминесценции твердых тел, т. е. зависимость интенсивности свечении от энергии излученного фотона или длины волны, отличаются от соответствующих спектров изолированных атомов примеси двумя основными чертами. Во-первых, твердых тел наблюдается обычно в виде широких полос, и, во-вторых, их спектр люминесценции, как правило, смещен в длинноволновом направлении по сравнению со спектром поглощения, т. е. излучаемая энергия меньше, чем поглощаемая. Разницу этих двух энергий называют «сдвигом Франка—Кондона». Эти особенности оптических свойств твердых тел обязаны своим происхождением взаимодействию центра свечения с полем кристаллической решетки. При взаимодействии центра с ближайшим окружением его потенциальная энергия складывается из кулоновского притяжения, обменного взаимодействия и Ван-Дер-Ваальсовского притяжения. В результате этих сил взаимодействия атомные уровни примеси основного U<sub>0</sub> и возбужденного U<sub>B</sub> состояний в кристаллической решетке будут квазимолекулярными, как показано на Рисунке 26.



в твердом теле [1].

При такой ситуации возможно поглощение света примесным центром, в результате которого электрон с основного уровня  $U_0$  перейдет на возбужденный  $U_B$ . Самопроизвольный обратный переход электрона с возбужденного уровня центра на основной будет сопровождаться излучением. Если учесть заселенность колебательных уровней электронами в основном и возбужденном состояниях, то совокупность соответствующих фотонов образует полосы поглощения и излучения, которые на Рис. 26 изображены на оси ординат - шкале энергии. Длительность такой люминесценции твердого тела будет определяться временем жизни электрона в возбужденном состоянии центра. Оно постоянно, не зависит от внешних факторов и, в частности, для дипольного излучения атомов составляет примерно  $10^{-8}$ с.

В том случае, когда люминесценция происходит при воздействии на возбужденный примесный центр внешних факторов, сообщающих ему энергию активации, свечение называют метастабильным. Это излучение запаздывает относительно возбуждения на время, равное длительности пребывания на метастабильном уровне примеси, которое непостоянно и зависит от температуры.

# Рекомбинационное излучение полупроводников при фундаментальных переходах.

При возбуждении полупроводника, создающем электроннодырочные пары, рекомбинационное излучение может возникнуть при непосредственной рекомбинации, свободных электронов и свободных дырок, при аннигиляции экситона, а также при рекомбинации свободных электронов и свободных дырок через рекомбинационные ловушки, которые выступают здесь в качестве центров свечения. Сначала рассмотрим фундаментальные переходы, при которых изменение энергии равно ширине запрещенной зоны или близко к ней.

#### Прямые переходы «зона проводимости — валентная зона»

В полупроводнике с прямой запрещенной зоной поглощение света сопровождается образованием свободного электрона и свободной дырки, волновые векторы которых одинаковы (k=k'). После процесса поглощения света образовавшиеся свободные носители заряда претерпевают рассеяние, в результате чего за время релаксации электрон опускается на дно зоны проводимости, а дырка поднимается к потолку валентной зоны. Такое состояние между свободными носителями заряда и кристаллической решеткой устанавливается за время порядка  $10^{-10}$ — $10^{-12}$ с. Прямая рекомбинация свободного электрона и свободной дырки с излучением фотона наиболее вероятна, если после процесса релаксации волновые векторы электрона и дырки будут одинаковы (Рисунок 27).



Рис.27. Прямые излучательные переходы [1].

В этом случае спектр излучения описывается выражением:

I(hv)=B(hv -  $E_g$ )<sup>1/2</sup> (57) где: В — постоянная.

Из этой формулы следует, что излучение при рекомбинации свободных носителей заряда должно иметь порог со стороны низких энергий при  $hv=E_g$  (Рисунок 28, сплошная кривая). При увеличении температуры, а также при возрастании энергии возбуждения заполняются более высокие состояния в зоне проводимости. Эго обусловит излучение при более высоких энергиях фотонов, приводящее к появлению в спектре люминесценции высокоэнергетического «хвоста».



Рис.28 Излучение в полупроводнике от уровня легирования при 77К [1]

В качестве примера прямой излучательной межзонной рекомбинации на Рисунке. 28 представлен спектр фотолюминесценции полупроводника с различным уровнем легирования. Сдвиг максимума излучения и его высокоэнергетического края в сторону больших энергий фотонов при возрастании легирования обусловлен смещением уровня Ферми в зону проводимости.

#### Непрямые переходы «зона проводимости — валентная зона»

В полупроводнике с непрямой запрещенной зоной поглощение света происходит с поглощением или излучением фонона. В таком полупроводнике при рекомбинации свободного электрона и свободной дырки должны также принимать участие фононы, которые обеспечивают сохранение квазиимпульса (Рисунок 29).





Непрямые излучательные переходы

Спектр излучения образца германия толщиной 1,3·10<sup>-3</sup>см. Кривая 2 – экспериментальная, кривая 1 получена с учетом реабсорбции (самопоглощения)

Рис.29

## Зонная диаграмма и спектр излучения непрямозонного полупроводника [1].

Наиболее вероятным процессом является эмиссия фонона. Процесс поглощения фонона несуществен при излучении фонона, поскольку его вероятность в  $N_p/(N_{p+1})$  раз меньше вероятности испускания фонона. Оптический переход, сопровождаемый испусканием фонона, имеет меньшую энергию, чем ширина запрещенной зоны, равную  $hv_{\text{мин}}=E_g-E_p$ . В таком случае спектр излучения описывается выражением:

 $I(h\upsilon)=B(h\upsilon-E_g+E_p)^2$  (58) где:  $E_p$  - энергия фонона, участвующего в рекомбинации.

Если у полупроводника возможны прямые н непрямые переходы, в спектре его излучения наблюдаются две полосы люминесценции, как, например у германия. Длинноволновая полоса излучения определяется непрямой излучательной рекомбинацией. Коротковолновая полоса люминесценции обусловлена переходами электронов с излучением из прямой долины, которая расположена на 0,15 эВ выше дна самой низкой долины.

#### Сильно легированный полупроводник

У сильно легированного полупроводника уровень Ферми лежит внутри разрешенной зоны (в зоне проводимости для n-типа и в валентной зоне для полупроводника p-типа). На Рисунке 30 приведена энергетическая диаграмма полупроводника, в котором за счет возбуждения создана концентрация электронов в зоне проводимости.



Прямые переходы в случае вырождения

Рис.30. Зонная диаграмма сильно легированного полупроводника[1].

Для полупроводника с прямой запрещенной зоной для прямых переходов интенсивность излучения с увеличением частоты должна расти как  $I(h\upsilon)=B(h\upsilon-E_g)^{1/2}$  (59)

В случае непрямых переходов, при которых закон сохранения квазиимпульса осуществляется за счет процессов электрон-электронного рассеяния или рассеяния «электрон-примесь», все занятые состояния в зоне проводимости могут давать начало излучательным переходам во все пустые состояния валентной зоны. В этом случае одной и той же энергии кванта (hu) могут отвечать переходы между различными верхними и нижними состояниями, поэтому спектр излучения описывается выражением

$$I(hv) = B(hv - E_g)^2$$
(60)

#### Экситонная рекомбинация

В достаточно чистом полупроводнике при возбуждении светом, энергия которого близка к ширине запрещенной зоны, возможно возникновение экситона - свободного электрона и свободной дырки, связанных силой кулоновского притяжения. При рекомбинации таких носителей заряда, т. е. при аннигиляции экситона, будет излучаться узкая спектральная линия.



Рис.31 Виды экситонной рекомбинации в полупроводнике [1].

В полупроводнике с прямой запрещенной зоной, имеющего разрешенные переходы (Рис. 31, а), энергия экситонного излучения равна:

$$h\upsilon = E_g - E_{x\varepsilon}$$
 (61)  
где:  $E_{x\varepsilon}$  - энергия связи экситона.

Экситон может иметь возбужденные состояния, энергия ионизации которых в n<sup>2</sup> раз меньше, чем энергия ионизации основного состояния, соответствующего n=1. Поэтому излучение свободного экситона может состоять из серии узких линий.



Рис.32 Зависимость фотолюминесценции от энергии фотонов [1].

В полупроводнике с непрямой запрещенной зоной (Рис 31,б), у которого закон сохранения квазиимпульса осуществляется за счет испускания оптического фонона с энергией E<sub>p</sub>, энергия излученного фотона:

$$hv = E_g - E_{x\varepsilon} - E_p$$
.

В присутствии примесей могут образоваться связанные экситоны. Их спектр излучения состоит из узких линий с энергиями меньшими, чем при рекомбинации свободного экситона.

# Рекомбинационное излучение полупроводников при переходах между зоной и примесными уровнями

В примесных полупроводниках, в которых в качестве примеси могут выступать не только доноры и акцепторы (А), но и разного рода структурные дефекты и нарушения кристаллической периодичности на поверхности полупроводника, сверхстехиометрический избыток одного из компонентов в случае сложного полупроводникового материала - важную роль в процессах люминесценции играют локализованные центры, энергетические уровни которых попадают в запрещенную зону полупроводника. В таких случаях люминесценция идет преимущественно через локализованные центры рекомбинации. Уровни электронно-дырочной рекомбинации характеризуются эффективными сечениями захвата электронов  $\sigma_n$  и дырок  $\sigma_p$ . Ловушки и донорные уровни (D) имеют большую вероятность захвата электронов из зоны проводимости, однако обмен с валентной зоной для этих уровней практически невозможен, т. е.  $\sigma_n > \sigma_p$ . Если уровень не занят электроном, то это электронная ловушка, если же уровень занят электроном, то он является донором (Рисунок 33).



Мелкие переходы

#### Рис.33.

#### Мелкие переходы, обусловленные примесными центрами [1].

Переходы, совершаемые носителями заряда при нейтрализации ионизированных доноров и акцепторов (рис.33) в принципе могут являться излучательными, давая свечение в далекой инфракрасной области спектра. Однако согласно расчетов, вероятности переходов с испусканием фононов значительно больше, чем вероятность совершения излучательных переходов. Например, для Ge n-типа при температуре около 4 К сечение захвата для переходов с испусканием *фонона* равно примерно  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>, а сечение захвата при переходе с излучением *фотона* составляет 4·10<sup>-19</sup> см<sup>2</sup>. Процесс безызлучательной рекомбинации происходит следующим образом. Сначала электрон зоны проводимости захватывается на возбужденный уровень

донора. Затем он совершает каскадные переходы на нижележащие энергетические уровни, испуская *фонон* при каждом переходе.

#### Переход «зона – уровень примеси»

У полупроводников n- и p-типа с малым уровнем примеси, как следует из Рисунка 34, возможны излучательные переходы с донорного уровня в валентную зону или из зоны проводимости на акцепторный уровень. Такие центры отличаются от ловушек лишь несколько большей глубиной залегания уровней и тем, что захват дырки из валентной зоны хотя и менее вероятен по сравнению с захватом электрона из зоны проводимости, но все же имеет заметную величину ( $\sigma_n >> \sigma_p$ ). Согласно (Рис.34, а) сначала происходит захват электрона из зоны проводимости локальным уровнем (переход 2), а затем осуществляется излучательная рекомбинация локализованного электрона и дырки валентной зоны (переход 3).



Излучательные переходы между зоной и примесными состояниями

Рис.34

```
Схема излучательных переходов (а).
Спектр катодолюминесценции полупроводника при температуре
жидкого гелия (б).
```

В другой модели люминесценции (рис 34, б) локализованный уровень расположен немного выше валентной зоны и имеет большую вероятность захвата дырки ( $\sigma_p >> \sigma_n$ ), но вместе с тем имеет и заметную вероятность захвата электронов зоны проводимости. Люминесцентное излучение возникает при рекомбинации свободного электрона зоны проводимости с захваченной этим уровнем дыркой (переход 3).

При прямых переходах излучается фотон с энергией:

$$h\upsilon = E_g - E_M$$
 (62)

а при непрямых переходах энергия излученного фотона равна:

$$hv = E_g - E_H - E_p. \tag{63}$$

где: Е<sub>и</sub> - энергия ионизации примесного атома; Е<sub>р</sub> - энергия фонона, принимающего участие в рекомбинации.

Такого типа излучательная рекомбинация возможна только для полупроводников с относительно низкой концентрацией примесей. Увеличение концентрации доноров (или акцепторов) вызовет размытие энергетического уровня примеси и превращение его в примесную зону, которая будет смыкаться с краями основной зоны. В качестве примера можно рассмотреть спектр катодолюминесценции арсенида галлия, легированного цинком. При возрастании концентрации акцепторов имеет место расширение полосы излучения и наблюдается сдвиг ее максимума в сторону низких энергий, что вызывается сужением запрещенной зоны, обусловленным высоким уровнем легирования.



Спектральное распределение примесной изучательной рекомбинации в кремнии [1].

У полупроводников с непрямой запрещенной зоной при малых концентрациях доноров в переходах «донор - валентная зона», а также в переходах «зона проводимости - акцептор» должен принимать участие фонон. На рис.35 приведены спектры излучения для образцов кремния, легированных разными примесями. В рекомбинационных переходах принимает участие поперечный акустический фонон TA с энергией 0,016 эВ и поперечный оптический фонон TO с энергией 0,055 эВ, которые обеспечивают сохранение квазиимпульса носителя заряда. На рисунке длинная вертикальная черта соответствует энергии hv= $E_g$ - $E_H$ - $E_p$  (TO), короткая - энергия hv= $E_g$ - $E_H$ - $E_p$  (TA). Значения энергий ионизации для примесей (в электронвольтах) составляют: 0,046 (В); 0,069 (Ві); 0,071 (Ga) и 0,16 (In). У образца, легированного индием, в низкоэнергетической части спектра наблюдаются безфононные переходы.

#### Донорно-акцепторные пары

Если в полупроводнике присутствуют донорная и акцепторная примеси с энергией ионизации соответственно  $E_d$  и  $E_a$ , то они могут образовывать пары, которые будут действовать как неподвижные молекулы, погруженные в кристалл (Рисунок 36).



Донорно-акцепторные переходы

Рис.36 Схема донорно-акцепторных переходов.

Кулоновское взаимодействие между донором и акцептором, находящимися в среде с диэлектрической проницаемостью є, вызывает уменьшение их энергии связи на величину:

$$\Delta E = \frac{e^2}{\varepsilon r} \tag{64}$$

где: r — расстояние между донором и акцептором, образующими пары. Поэтому энергетический зазор между донорным и акцепторным уровнями (рис.36) будет равен:

 $hv = E_g - E_d - E_\alpha + \frac{e^2}{\varepsilon r}$ (65)

Поскольку примеси могут занимать дискретные положения в решетке (например, примесь замещения занимает узлы), расстояние в донорноакцепторной паре меняется конечными порциями. Это должно обусловить наличие в спектре тонкой структуры. При больших расстояниях между донором и акцептором (r>40 A) линии излучения перекрываются, образуя широкий спектр. Спектральное положение как широкой полосы, так и структуры узких линий должно зависеть от типа примесей. При этом в зависимости от мест, занимаемых примесями, могут образовываться различные типы пар. Если донор и акцептор занимают в решетке одинаковые места, то образуются пары типа I. Если донор и акцептор занимают различные места, то возникают пары типа II.

#### Релаксация люминесценции полупроводников

При выключении источника возбуждения излучение полупроводника исчезает не мгновенно. Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна числу актов рекомбинации в секунду

$$\mathbf{I}_{\mathrm{II}} \approx -\left(\frac{dn}{dt}\right)_{r} \tag{66}$$

то изменение ее яркости во времени после снятия возбуждения будет различной в зависимости от вида люминесценции.

В случае мономолекулярного свечения, когда процесс поглощения и излучения происходит в одном и том же центре, уменьшение концентрации возбужденных электронов во времени определяется соотношением вида:

 $n=n_0e^{-t/\tau}$  (67) где:  $n_0$  - концентрация возбужденных электронов в момент t= 0;  $\tau$  — время жизни электрона на возбужденном уровне центра.

Следовательно, интенсивность мономолекулярной люминесценции после прекращения возбуждения может быть представлена в виде:

 $I_{\pi} \approx e^{-t/\tau}$  (68) т. е. убывает по экспоненциальному закону с постоянной времени  $\tau$ .

Для рекомбинационной люминесценции закон затухания определяется степенью ее возбуждения. Рассмотрим два крайних случая. При слабом возбуждении, когда концентрация избыточных носителей заряда  $\Delta n$ значительно меньше равновесных  $\Delta n << n_0+p_0$ , интенсивность рекомбинации пропорциональна первой степени концентрации, т. е.:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \tag{69}$$

Для этого случая =  $\Delta n_0 e^{-t/\tau}$ , поэтому:

$$\mathbf{I}_{n} = \mathbf{I}_{0} \mathbf{e}^{-t/\tau},\tag{70}$$

где:  $\Delta n$  и  $I_0$  — концентрация избыточных носителей заряда и интенсивность люминесценции в момент времени t=0, соответственно.

Вид излучения полупроводника, интенсивность которого описывается выражением (69), носит название мономолекулярного рекомбинационного свечения. По его экспоненциальной кривой релаксации можно определить время жизни т неравновесных носителей заряда.

В случае сильного возбуждения, когда  $\Delta n >> n_0 + p_0$ , интенсивность рекомбинации пропорциональна квадрату концентрации избыточных носителей заряда, выражение (70), т. е.:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\lambda_r \Delta n^2 \tag{71}$$

Поскольку концентрация избыточных носителей убывает во времени согласно выражения:

$$\Delta n = \frac{\lambda_r \Delta n_0}{1 + \lambda_r \Delta n_0 t} \tag{72}$$

то интенсивность люминесценции описывается соотношением вида:

$$I_{\mathcal{J}} = \frac{\lambda_r \Delta n_0^2}{\left(1 + \lambda_r \Delta n_0 t\right)^2},\tag{73}$$

а люминесценция, в этом случае, называется бимолекулярным рекомбинационным свечением.

#### Температурное тушение люминесценции полупроводников

У полупроводников интенсивность излучения уменьшается при повышении температуры, т. е. наблюдается температурное тушение люминесценции. Если через  $P_r$  обозначить вероятность излучательных переходов, которая предполагается не зависящей от температуры, а через  $P_{nr}$  - вероятность безызлучательных переходов, то квантовый выход люминесценции η описывается выражением

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \tag{74}$$

Вероятность P<sub>nr</sub> зависит от температуры задается выражением:

$$P_{nr} = P_{nr0} e^{-E^*/kT}$$
(75)

В этом выражении:  $E^*$  - энергия активации;  $P_{nr0}$  - коэффициент, не зависящий от температуры.

Следовательно, температурная зависимость квантового выхода излучения имеет вид:

$$\eta = \frac{1}{1 + Ce^{-E^{*/kT}}}$$
(76)

где: С=Р<sub>пг0</sub>/Р<sub>г</sub> - константа.

Тушение мономолекулярного свечения твердых тел, когда поглощение и излучение света происходят в одном центре, и этот процесс можно объяснить следующим образом. При поглощении кванта света электрон центра, переходя на возбужденный уровень, может при высокой температуре попасть на колебательный энергетический уровень, соответствующий ближайшему расположению потенциальных кривых  $U_0$  и  $U_B$  (точка A на Рис.26). Затем он безызлучательным способом переходит в основное состояние. Этот переход на Рис.26 показан пунктирной стрелкой. Для такого механизма температурного тушения выход люминесценции будет описываться формулой (76). В этом случае  $E^*$  есть энергия активации, необходимая для перевода электрона в возбужденном состоянии в точку ближайшего расположения потенциальных кривых  $U_0$  и  $U_B$ . Температурное тушение люминесценции полупроводника, обусловленной рекомбинацией свободных носителей заряда через локализованный центр, также будет описываться соотношением (76). Например, центр свечения расположен на некотором расстоянии от потолка валентной зоны (рис.34, б). Такой центр, поглощая квант света, может возбуждаться. Затем ионизированный центр захватывает электрон из валентной зоны. Теперь электрон, сорванный с центра возбуждающим светом, не может излучательным путем возвратиться на центр, а вынужден некоторое время диффундировать в зоне проводимости, пока не рекомбинирует безызлучательно с дыркой из валентной зоны. Например, безызлучательные переходы при участии меди в германии имеют термическую энергию активации  $E^*=0,14$  эВ.

В случае излучательной рекомбинации свободных электронов и свободных дырок температурное тушение люминесценции можно описать формулой

$$\eta = \frac{1}{1 + CT^s} \tag{77}$$

где: C и g — константы.

При выводе этого соотношения использовалась теория прямой безызлучательной рекомбинации электрона зоны проводимости и дырки валентной зоны.

#### Структуры содержащие нанокластеры

Структуры, содержащие нанокластеры кремния, введенного с объем слоя из диоксида кремния могут быть получены путем окисления слоя пористого кремния. Нанокластеры кремния, присутствующие в пористом кремнии различной морфологии (далее ПК) обладают достаточно эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) при комнатной температуре, которая видна в виде однородного красно-оранжевого свечения. При этом спектр ФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом в области длин волн 650–660 нм [2], [3]. Энергия максимума и ширина полосы ФЛ зависят от многих факторов.

На Рисунке. 37 представлен типичный спектр стационарной ФЛ ПК (кривая 1), измеренный при температуре 300 К [3]. Исследуемый ПК был изготовлен методом электрохимического анодного окисления на подложке р-типа ( $\rho = 2$  Ом·см). Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер с длиной волны 337,1 нм. Стационарный спектр ФЛ представляет собой полосу с максимумом на длине волны 670 нм. С ростом времени задержки момента регистрации относительно максимума лазерного импульса  $t_d$  от 0 до 45 мкс максимум разрешенных во времени спектров ФЛ сдвигается в длинноволновую область, располагаясь в интервале длин волн 650–700 нм. Спад интенсивности ФЛ во времени может быть описан набором экспонент [exp(-t/ $\tau$ )], где  $\tau$  – характерное время спада ФЛ.





Стационарный спектр ФЛ (1) и разрешенные во времени (2 – 11) спектры ФЛ в слое ПК при различном времени задержки момента регистрации относительно максимума лазерного импульса t<sub>d</sub>, мкс: 2-0 мкс; 3-5 мкс; 4-10 мкс; 5-15 мкс; 6 – 20 мкс, 7 – 25 мкс; 8 – 30 мкс; 9 – 35 мкс; 10 - 40 мкс; 11-45 мкс [3]

Наличие наблюдаемой динамики изменения временных зависимостей спектров фотолюминесценции в микросекундном диапазоне можно объяснить с точки зрения наличия в ПК квантово-размерного эффекта, присутствующего в системе нанокристаллитов Si различных размеров, а также влиянием локализованных состояний в запрещенной зоне наннокластеров Si. Особенности ФЛ ПК, согласно [3], могут быть объяснены с точки зрения захвата носителей заряда на локализованные состояния в запрещенной зоне нанокластеров кремния, а также изменением времени жизни носителей заряда, находящихся в энергетическом положении в «хвостах» разрешенных зон. В результате для носителей заряда, захваченных на локализованные состояния, с течением времени происходит постепенное уменьшение энергии квантов излучения ФЛ и, следовательно, разрешенные во времени спектры сдвигаются в длинноволновую область. При этом характерное время спада ФЛ возрастает. Именно такую картину иллюстрирует рис. 37.

Причиной возникновения локализованных состояний авторы [3] считают неупорядоченность структуры и наличие множественных связей Si–O на поверхности нанокристаллов кремния (nano-Si).

Необходимо отметить, что поведение разрешенных во времени спектров ФЛ в окисленном ПК и системах, где нанокристаллы полупро-

водников инкапсулированы в диэлектрическую матрицу оксида кремния, аналогичны наблюдаемым спектрам в аморфных материалах. Таким образом, для интерпретации экспериментальных данных по структурам, содержащим нанокластеры полупроводника в матрице из диоксида кремния можно использовать представления, применяемые к неупорядоченным полупроводникам и диэлектрикам.

Спектры возбуждения фотолюминесценции состоят из двух компонент – видимой, представляющей собой структурный максимум в области 400–550 нм, положение которого может несколько меняться от образца к образцу, и ультрафиолетовой (УФ), представленной участком нарастания интенсивности в области 400–350нм (рис. 38). Положение максимума полосы ФЛ зависит от длины волны возбуждающего света. При смещении последней в коротковолновую сторону максимум полосы ФЛ также смещается в коротковолновую сторону.



Спектры возбуждения фотолюминесценции: 1 -образца ПК сразу после изготовления; 2- через 7 дней [4]

Изменение же интенсивности ФЛ при выдерживании свежеприготовленных образцов ПК на воздухе и в вакууме, а также отсутствие роста интенсивности ФЛ при выдерживании образцов на воздухе после пребывания их в вакууме связывают с процессом десорбции. Десорбция приводит к уменьшению интенсивности или исчезновению видимой полосы ФЛ, которая затем не восстанавливается со временем. В то же время интенсивность ФЛ при УФ-возбуждении слабо изменяется при десорбции и затем возрастает на воздухе. Изменение интенсивности ФЛ со временем при возбуждении в видимом и УФ-диапазонах означает, что ее уменьшение нельзя объяснить только ростом концентрации оборванных связей кремния. Этот процесс, по мнению авторов [3], связан с исчезновением центров поглощения, обусловливающих видимую полосу фотолюминесценции. Отсутствие восстановления видимого возбуждения после десорбции позволяет предположить, что объект, с которым связана видимая полоса фотолюминесценции, является продуктом реакции электрохимического травления. Объектом, ответственным за УФ-возбуждение ФЛ ПК, по данным [4], является окисел или процессы на межфазных границах SiO<sub>2</sub>-Si.

Таким образом, при старении ПК одновременно протекают два процесса, влияющих на интенсивность ФЛ – десорбция и окисление.

В [5] описаны исследования влияния окисления образцов ПК на воздухе при комнатной температуре после их травления в разбавленной плавиковой кислоте на спектры ФЛ. Образцы изготавливались методом анодного электрохимического травления. Для исключения влияния кремний-водородных соединений на спектры ФЛ слой окисла стравливали в водном растворе HF. Таким образом, единственным фактором, определяющим эволюцию спектров ФЛ и фотовозбуждения, являлся процесс образования оксида на поверхности кремниевых кристаллитов.

В зависимости от величины исходной пористости, слои ПК имели разные массовые доли оксида. Этим фактом можно объяснить разное время травления, требуемое для появления изменений в спектрах ФЛ (Рис. 39).



Изменение спектров ФЛ образцов ПК:

1-исходный, после травления; 2-при окислении на воздухе в течение 0,3 ч; 3-при окислении на воздухе в течение 5 ч; 4-при окислении на воздухе в течение 19 ч; 5-при окислении на воздухе в течение 336 ч. [5]

Присутствие красной полосы в спектре ФЛ ПК обычно связывают с окислением кремниевых нанокристаллов: красная полоса отсутствует в свежеприготовленных образцах и появляется только в процессе их старения. С ростом времени старения ее интенсивность возрастает сильнее по сравнению с ИК-полосой, а энергия максимума не зависит от температуры и размеров нанокристаллов. Центры свечения, ответственные за красную полосу ФЛ локализованы преимущественно в тонкой припо-

верхностной области ПК. Наблюдаемый характер локализации центров излучательной рекомбинации, обусловливающих красную полосу объясняют тем, что при старении образцов, вследствие затрудненного доступа кислорода в глубину ПК, преимущественно окисляется его поверхность, а не объем. В пользу этого свидетельствует и более слабое изменение размеров нанокристаллов при старении в глубине слоя полученное при электронно-микроскопическом исследовании морфологии ПК.

Таким образом, центры излучательной рекомбинации красной полосы обусловлены дефектами состава окисла (как в глубине, так и на поверхности) или адсорбцией примесей (Н и ОН) из атмосферы. Следовательно, существенный вклад в спектры ФЛ нанокластеров кремния, помимо рекомбинации в нанокластерах дает канал рекомбинации, связанный с присутствием окисла на их поверхности. Старение приводит не только к появлению полосы, связанной с окислом, но и к увеличению интенсивности полосы, обусловленной ФЛ нанокластеров.

С целью выяснения механизмов ФЛ нанокластеров кремния в диэлектрической матрице из оксида кремния исследовалась зависимость интенсивности излучения  $I_{rad}$  в спектральном диапазоне 600 нм – 1200 нм от интенсивности возбуждения  $I_0$  [4]. Отмечено, что в квазистационарном режиме ФЛ характеризуется степенной зависимостью интенсивности  $I_{rad} \sim$ 

 $I^{2/3}$ . Квантовый выход излучения  $\beta$  связан с интенсивностью возбуждения  $I_0$  следующим образом:  $\beta = I_{rad} / I_0$ . Квантовый выход излучения  $\beta$  падает с ростом интенсивности возбуждения. Из этого следует, что концентрация неравновесных носителей заряда контролируется не излучательным, а более сильно зависящим от концентрации неравновесных носителей заряда нелинейным безъизлучательным процессом. Литературные данные свидетельствуют о наличии бимолекулярного излучательного процесса на фоне преобладающей межзонной оже-рекомбинации. Кроме того, наблюдается рекомбинация через экситонные состояния, которые пространственно ограниченны в слое наночастиц кремния, и в то же время, не исключаются и межзонные переходы в нанокластерах кремния. Зависимости относительного изменения интенсивности ( $I_{rad} / I_0$ ) ФЛ типичных образцов, содержащих нанокластеры Si, полученных при одинаковых условиях травления подложек *p*- и *n*-типов, от температуры отжига представлены на Рисунке.40.



Относительное изменение интенсивности ФЛ (*I* / *I*<sub>0</sub>) при термических отжигах образцов ПК n-типа (1) и p-типа (3), а также образца, обработанного в HCl+Zn (4)

Из рисунка видно, что фотолюминесценция практически полностью исчезла при температуре равной или большей 400 °С. Для образцов кремния р-типа интенсивность ФЛ уменьшалась быстрее, чем для образцов кремния п-типа. Процесс деградации ФЛ не был одностадийным. Можно выделить начальную стадию, при которой происходят резкие изменения ФЛ, промежуточную стадию, на которой изменение ФЛ примерно описывается функцией вида  $I / I_0 = (a - b \cdot T)$ , и стадию замедленного гашения ФЛ при температурах выше 250–300 °С. Длина волны для максимума ФЛ практически не изменялась с температурой отжига. После выдержки образцов с полностью погашенной ФЛ при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких недель происходило восстановление их ФЛ до уровня 45–50 % от первоначального. Повторный отжиг образцов приводил к исчезновению ФЛ.

Основным препятствием для применения нанокластеров кремния в оптоэлектронике являются нестабильность их люминесцентных свойств и деградация люминесценции как в процессе старения на воздухе, так и при термическом воздействии на них. Эти факторы связывают главным образом с образованием на поверхности нанокристаллов кремния центров безъизлучательной рекомбинации. При длительном хранении в кислородосодержащей атмосфере слоя, в котором присутствуют нанокристаллы кремния, в нем активно идет процесс кислородной пассивации нанокристаллов, в результате которой кремниевый нанокластер окружается аморфным окисным слоем SiO<sub>x</sub> [6].

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ:

Исследование спектров фотолюминесценции образцов, имеющих слои содержащие нанокластеры Si или Si/Ge, инкапсулированные в объем
слоя диоксида кремния, проводится на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS55.

#### Устройство люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Прибор предназначен для регистрации стационарных спектров флуоресценции образцов, находящихся в различных агрегатных состояниях. Люминесцентный спектрометр LS 55 (Рис. 41) может работать в одном из четырех режимов – флуоресценция, фосфоресценция, хемо и биолюминесценция. В комплектующие прибора входят следующие приставки: устройство быстрой смены фильтра, приставка для исследования люминесценции твердых и жидких образцов, поляризаторы.



Рис.41 Внешний вид люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

#### Оптическая схема.

Оптическая схема прибора показана на Рисунке 42. Источником возбуждения служит ксеноновая лампа, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50-60 Гц. Излучение фокусируется эллиптическим зеркалом и отражается тороидальным зеркалом на входную щель монохроматора возбуждения. Монохроматор состоит из входной щели, дифракционной решетки (1440 линий/мм), сферического зеркала и выходной щели. Из выходной щели выходит узкий интервал длин волн с центром, определяемым установками решетки. Большая часть излучения попадает в область образца через фокусирующее тороидальное зеркало, и небольшая часть отражается.



Рис.42 Оптическая схема люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Энергия, излучаемая образцом, фокусируется тороидальным зеркалом на входную щель эмиссионного монохроматора. Он состоит из входной щели, сферического зеркала, дифракционной решетки (1200 линий/мм) и выходной щели. Из выходной щели выходит узкий интервал длин волн с центром, определяемым установками решетки. Спектральные диапазоны монохроматоров следующие:

1. Монохроматор возбуждения: 200-800 нм

2. Эмиссионный монохроматор: 200–900 нм

Ширины щелей можно варьировать для получения разрешения в диапазоне 2.5–15 нм для монохроматора возбуждения и 2.5–30 для эмиссионного монохроматора с шагом 0.1 нм. Можно также выбрать значение 0, что даст разрешение <2 нм.

#### МЕТОДИКА РАБОТЫ:

Исследуемые образцы отмываются от органических загрязнений в ультразвуковой ванне, обезжириваются изопропанолом и высушиваются

на воздухе. Затем образцы последовательно помещаются в образцедержатель люминесцентного спектрометра для исследования.

С помощью программы управления люминесцентным спектрометром устанавливается значение длины волны возбуждающего излучения, лежащее в диапазоне от 250 нм до 380нм.

Далее, устанавливаем диапазон в котором будет регистрироваться спектр фотолюминесценции. Для всех трех типов образца устанавливаем один диапазон, составляющий от 400 до 900нм.

На основе прилагаемого к люминесцентному спектрометру программного обеспечения необходимо провести измерение спектра фотолюминесценции структур:

а) содержащей слой нанопористого кремния

б) содержащей слой из диоксида кремния с инкапсулированными нанокластерами Si

в) содержащей слой из диоксида кремния с нанокластерами Si/Ge.

По методике приведенной в [6,7] провести обработку спектров ФЛ и предоставить в отчете распределение оптически активных ловушек от энергии активации.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Чем обусловлена граница спектра пропускания в монокристаллическом кремнии, соответствующая энергии фотона 1.12 эВ.

2. Какой вид имеет спектр пропускания диоксида кремния

2. Что такое вращательные и колебательные моды спектра?

3. Назовите диапазон длин волн, в котором регистрируется поглощение, обусловленное наличием в структуре ОН-групп.

4. Назовите диапазон длин волн, в котором регистрируется поглощение, обусловленное наличием в структуре SiH-групп.

5. Назовите диапазон длин волн, в котором регистрируется поглощение, обусловленное наличием в структуре развитого Si-O интерфейса.

6. Назовите основные механизмы ФЛ нанокластеров кремния.

7. Как отражается на спектрах ФЛ процесс окисления поверхности нанокластеров кремния?

9. В каком спектральном диапазоне ожидается ФЛ нанокластеров Si/Ge.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. К.В. Шалимова «Физика полупроводников», Москва, Энергия,1976.

2. Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова «Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом кремнии» // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып. 5. С. 609–611.

3. Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Ю.П. Пирятинский, Н.Н. Смирнова «Переходный фототок и фотолюминесценция в пористом кремнии»// Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, вып. 10. С. 1244–1247.

4. Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев [и др.] « Два источника возбуждения фотолюминесценции пористого кремния» // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 8. С. 908–911.

5. В.В. Филиппов, В.П. Бондаренко, П.П. Першукевич «Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения пористого кремния, подвергнутого анодному окислению и травлению» // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31, вып. 9. С. 1135–1141.

5. Е.А. Шелонин, М.В. Найденкова, А.М. Хорт «Влияние термических отжигов и химических воз- действий на фотолюминесценцию пористого кремния»// Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, вып. 4. С. 494–496.

6. А.А. Бабушкин «Методы спектрального анализа», Москва, Наука, 1962.

7. А.Н.Зейдель, Г.В.Островская, Ю.И. Островский «Техника и практика спектроскопии», Москва, 1972.

### Лабораторная работа № 7

#### Исследование спектральных и фотоэлектрических характеристик планарных кремниевых фотодиодов. Исследование быстронойстрия кремнорых фотодиодов.

## Исследование быстродействия кремневых фотодиодов.

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Исследование фотоприемных диодных структур на основе кремния.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Фотоприемные планарные кремниевые диодные структуры: металл-полупроводник, структуры, содержащие p-n переход.

## ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Исследование спектральных характеристик кремниевых фотоприемных структур металл-полупроводник;

2. Исследование спектральных характеристик кремниевых фотоприемных структур, содержащих p-n переход;

3. Исследование быстродействия кремниевых фотоприемных структур металл-полупроводник;

4. Исследование быстродействия кремниевых фотоприемных структур, содержащих p-n переход;

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

Фотодиоды наравне с фоторезисторами являются основными фотоэлектронными приборами при создании кремниевых оптоэлектронных систем на кристалле [1-3]. Фотодиод – это полупроводниковый прибор, в котором используется изменение вольт-амперной характеристики ВАХ под воздействием падающего на него электромагнитного излучения. Нами будут далее рассмотрены кремниевые фотодиоды с p-n переходом. Для случая фотодиода, создаваемого внутри планарной интегрально-оптической структуры, рассмотрим случай топологии p-n перехода, когда излучение падает параллельно плоскости перехода. Для упрощения процедуры описания физических процессов, происходящих в фотодиоде, примем следующие допущения [3]:

- толщина области, в которой существует потенциальный барьер, ничтожно мала по сравнению с размерами p-n перехода и с величинами диффузионных длин носителей заряда в полупроводнике;

- электрическое поле существует сугубо в области барьера, носители вне области барьера имеют диффузионный транспорт;

- концентрация носителей заряда мала, поэтому вместо статистики Ферми можно применять статистику Больцмана.

Исходя из этих допущений, уравнение непрерывности для дырок в nобласти будет иметь вид[1,3]:

$$D_{d} \frac{\partial^{2} \Delta p}{\partial x^{2}} + g(x) - \frac{\Delta p}{\tau} = 0$$
(78)

где: Δр и Δn – изменение концентрации неосновных носителей заряда, дырок и электронов, соответственно; τ – время жизни носителей заряда.

Уравнение непрерывности для электронов в р-области будет иметь вид [3]:

$$D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + g(x) - \frac{\Delta n}{\tau} = 0$$
(79)

Уравнение описывающие дырочную составляющую плотности тока через p-n-переход может быть представлено следующим образом [3]:

$$j_d = eg_p L_d \left[ \exp(\frac{eU}{kT}) - 1 \right] th(\frac{l_d}{L_d}) - \frac{eg(0)L_d}{\alpha^2 L_d - 1} \left[ \alpha L_d \exp(\alpha l_d) \sec h \frac{l_d}{L_d} - \alpha L_d - th \frac{l_d}{L_d} \right]$$
(80)

Уравнение описывающие электронную составляющую плотности тока через p-n-переход может быть представлено следующим образом [1,3]:

$$j_d = eg_n L_n \left[ \exp(\frac{eU}{kT}) - 1 \right] th(\frac{l_n}{L_n}) - \frac{eg(0)L_n}{\alpha^2 L_n - 1} \left[ \alpha L_n - \alpha L_n \exp(-\alpha l_n) \sec h \frac{l_n}{L_n} - th \frac{l_n}{L_n} \right]$$
(81)

Скорость генерации электронно-дырочных пар в плоскости перехода g(0) имеет вид [3]:

$$g(0) = \alpha \eta (1 - R) Q \exp(-\alpha l_n)$$
(82)

Выражение для общего тока через переход состоит из дырочной и электронной составляющих или из темновой компоненты и компоненты тока, обусловленной освещением [3]:

$$I = I_s \left[ \exp(\frac{eU}{kT}) - 1 \right] + I_F = I_T + I_F = I_T + FP$$
(83)

$$I_{F} = egS_{p-n} \left[ L_{e} \left( \cos ech \frac{l}{L_{e}} - cth \frac{l}{L_{e}} \right) + L_{d} \left( \cos ech \frac{l}{L_{d}} - cth \frac{l}{L_{d}} \right) \right]$$
(84)

Чувствительность фотодиода с переходом, освещаемым перпендикулярно, определяется следующим уравнением [3]:

$$F = \frac{e}{hc}\lambda\eta(1-R)\frac{1}{2}\left[\frac{L_e}{l}\left(cth\frac{l}{L_e}-\csc ech\frac{l}{L_e}\right) + \frac{L_d}{l}\left(cth\frac{l}{L_d}-\csc ech\frac{l}{L_d}\right)\right]$$
(85)

Компонента выражения стоящая в квадратных скобках определяет зависимость коэффициента разделения носителей заряда, то есть это параметр который напрямую зависит от конструктивных параметров p-n перехода. Чувствительность не зависит от толщины полупроводника, в котором создан переход. В случае интегрируемого в оптическую структуру фотодиода, толщина слоя полупроводника составляет единицы микрон и, как правило, не превышает десяти микрон. Это позволяет утверждать, что поглощение света происходит в приповерхностном слое полупроводника.

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ:

#### Измерение спектральной чувствительности

Установка состоит из перестраиваемого в диапазоне 250 нм ... 1.2 мкм источника излучения, предметного столика с держателем для фотоприемников, нановольтметра, осциллографа и функционального генератора сигналов.

Схема установки приведена на Рисунке 78.



Рис.78

Схема измерений спектральной чувствительности фотодиода; БП1 и БП2 – источники питания; ИИ- широкополосный источник излучения; М1и М2 – монохроматоры; ОЗ – откидное зеркало; АП – аттестованный приемник излучения; ИП- измерительный прибор; ИФ – измеряемый фотоприемник; У- усилитель; РП - регистрирующий прибор.

Измерение спектральной чувствительности фотоприемников определяется по методу, изложенному в стандарте ГОСТ 18167-72. Измерения могут проводиться, как на модулированном, так и на немодулированном потоке излучения. В схеме измерения используется источник излучения (ИИ) типа «А» (лампа СИ 6-100) или галогенная лампа, прилагаемая к спектрометрическому комплексу ОКБ «Спектр». Монохроматор в схеме измерения используется марки МДР-12. Необходимую ширину щели монохроматора выставляют в пределах 0.1 – 0.15 мм.

Спектральную чувствительность измеряемого фотоприемника (ИФ) определяют при одинаковой мощности излучения на всех длинах волн в измеряемом диапазоне спектра. Длину волны излучения при измерении следует устанавливать с шагом 10 нм. При этом спектральная ширина щели монохроматора должна быть меньше 10 нм.

Для контроля мощности излучения на выходе монохроматора используют аттестованный в нужном спектральном диапазоне приемник излучения (АП) с измерительным прибором (ИП), для его использования и введено в схему измерений откидное зеркало.

Спектральную характеристику измеряемого фотоприемника (в данном случае – фотодиода) находят по величине усиленного усилителем (У) сигнала, отображенного на регистрирующем приборе (РП).

Значение S<sub>1</sub> определяют по формуле:

$$S_1 = \frac{n_\lambda m_{\lambda \max}}{m_\lambda n_{\lambda \max}},\tag{86}$$

где:  $n_{\lambda}$  и  $m_{\lambda}$  – показания регистрирующего и измерительного приборов;

m<sub>λmax</sub> и n<sub>λmax</sub> –показания приборов в максимуме относительной спектральной чувствительности измеряемого фотоприемника.

На основании рассчитанных значений  $S_1$  строят график относительной спектральной чувствительности измеряемого фотоприемника по уровню 0,1 от максимального значения.

Проведение измерений на модулированном потоке излучений позволяет увеличить помехозащищенность измерительного канала.



#### Исследование частотных свойств фотодиодов:

Схема измерения инерционности: (а) и временных параметров (б) фотоприемников (обозначения блоков аналогичны Рис.78).

Частотные свойства и инерционность фотоприемника измеряют в соответствии функциональной схемой измерений, приведенной на Рисунке 33. Для определения частотной характеристики интегральной чувствительности фотодиода используют один из источников излучения (ИИ), описанных выше. Модулятор (М) обеспечивает синусоидальную модуляцию потока излучения с глубиной модуляции потока с коэффициентом не менее 80% во всем диапазоне заданных частот модуляции. Частоту модуляции потока излучения контролируют с помощью частотомера (Ч), под-ключенного на выходе усилителя фототока (У). Для построения частотной характеристики интегральной чувствительности следует измерить не менее десяти значений чувствительности при различных значениях частоты модуляции.

На основании полученных результатов строят частотную характеристику чувствительности  $S=f(\omega)$  и определяют граничную частоту на уровне 0,707 от максимального участка характеристики.

#### Измерение инерционности фотодиода.

Инерционность фотодиода определяется его постоянной времени (Рис.79, рисунок слева).



Рис.79 Определение временных параметров фотодиодов

Длительность зондирующего импульса излучения, генерируемого источником излучения (ИИИ), должна не менее чем в три раза превышать постоянную времени исследуемого фотодиода. Длительность фронта/спада зондирующего импульса не должна превышать 0,1 постоянной времени. Длительность фронта и спада выходного сигнала с фотодиода определяют по картинке на экране осциллографа на уровнях 0,63 (Рис.79, рисунок справа). Время задержки определяют по уровню 0,1 (Рис.79, рисунок справа).

## МЕТОДИКА РАБОТЫ:

# Исследование спектральной зависимости чувствительности кремниевых фотодиодов.

1. Установите в образцедержатель исследуемый кремниевый фотодиод. Закройте его вход непрозрачной шторкой.

2. Включите источник излучения и дайте ему прогреться 10 минут.

3. Задайте в управляющей программе диапазон сканирования от 400нм до 1100 нм. Шаг сканирования установите равным 20 нм.

4. Переключите зеркалом поток излучения на контрольный фотоприемник и проверьте по спектральной кривой интенсивность источника. Закройте шторку.

5. Задайте в программе диапазон сканирования от 400 нм до 1100 нм. Шаг сканирования установите равным 20 нм.

6. Верните монохроматор МДР-13 в начало измерительного диапазона.

7. Переключите зеркало на режим «измерение»

8. Откройте шторку на исследуемом фотодиоде и проведите сканирование от 400 нм до 1100 нм.

9. Рассчитайте на основе (86) и полученной спектральной кривой относительную спектральную характеристику кремниевого фотодиода с р- п переходом.

10. Проделайте все описанные операции для исследования относительной спектральной зависимости кремниевого фотодиода Шоттки.

## Исследование быстродействия кремниевых фотодиодов:

1 Установите в образцедержатель исследуемый кремниевый фотодиод. Закройте его вход непрозрачной шторкой.

2 Включите источник излучения и дайте ему прогреться 10 минут.

3 Установите в управляющей программе значение длины волны, соответствующее области наибольшей спектральной чувствительности.

4 Включите модулятор потока излучения на минимальную частоту. 5 Откройте штоку на фотодиоде и снимите семейство частотных характеристик фотодиода в диапазоне частот от 10 кГц до 1 МГц.

6 На основе описанной выше методики определения частотных характеристик фотодиода определите значение граничной частоты модуляции.

#### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Опишите зонную модель диодной структуры металл-полупроводник;

2. Опишите зонную модель диодной структуры с p-n переходом;

3. Чем определяется длинноволновая граница чувствительности фотоприемной диодной структуры металл-полупроводник;

4. Чем определяется длинноволновая граница чувствительности фотоприемной диодной структуры, содержащей p-n переход;

5. Какие факторы ограничивают быстродействие фотоприемной диодной структуры металл-полупровдник;

6. Какие факторы ограничивают быстродействие фотоприемной диодной структуры, содержащей p-n переход.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. В.В.Пасынков, Л.К.Чирчикин « Полупроводниковые приборы», М. Высшая школа, 1987.

2. С.Зи «Физика полупроводниковых приборов», М., Мир, 1984, т.1 и т.2.

3. А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А.Тришенков «Твердотельная фотоэлектроника; Фотодиоды», М., Физматкнига, 2011.

#### Лабораторная работа № 8

## Исследование спектральных и фотоэлектрических характеристик планарных фоторезисторов из Si или Ge и фоторезисторов на квантовых точках из Si/Ge. Исследование динамических свойств фоторезисторов.

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Исследование фотоприемных структур на основе планарных фоторезисторов из Si и Ge, а также фоторезисторов на квантовых точках Si/Ge.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Фотоприемные кремниевые и германиевые планарные фоторезисторные структуры; фоторезисторные структуры на квантовых точках кремний-германий.

#### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Исследование спектральных характеристик кремниевых фоторезисторов, германиевых фоторезисторов;

2. Исследование спектральных характеристик фоторезисторов на квантовых точках кремний-германий;

3. Исследование быстродействия кремниевых фоторезисторов;

4. Исследование быстродействия германиевых фоторезисторов

5. Исследование быстродействия кремний-германиевых фоторезисторов на квантовых точках;

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ:

Фоторезисторы из кремния и германия являются линейными резисторами с симметричной вольт-амперной характеристикой (ВАХ). В общем виде вольт-амперная характеристика может быть записана следующим выражением [1,3]:

 $I = GU = G_T U + \Delta GU = I_T + I_F = I_T + FP \tag{87}$ 

где: G – общая проводимость фоторезистора

U- напряжение приложенное к выводам

G<sub>т</sub>- темновая проводимость

 $I_T$  – темновой ток

 $I_F - фототок$ 

F – токовая чувствительность фоторезистора

Р – мощность падающего излучения.

Темновой ток и темновая проводимость могут быть рассчитаны по следующей формуле [1-3]:

$$I_T = G_T U = \sigma \frac{hd}{l} U \tag{88}$$

где: h – ширина приемной площадки фоторезистора

d – толщина слоя полупроводника

1 – длина приемной площадки фоторезистора

σ-удельная проводимость неосвещенного полупроводника

Аналогичным образом запишем выражение для фототока [3]:

$$I_{F} = \Delta \sigma \frac{hd}{l} U = FP \tag{89}$$

Токовая чувствительность фоторезистора или дифференциальная чувствительность в области ВАХ, далекой от насыщения, определяется на основании следующего соотношения [3]:

$$F = \frac{hd}{l}U\frac{\Delta\sigma}{P} \tag{90}$$

Токовая чувствительность в этом случае пропорциональна приращению удельной проводимости полупроводника отнесенной к мощности падающего излучения, а также пропорциональна приложенному напряжению.

Рассмотрим случай, когда толщина слоя полупроводника (d) много меньше величины (1/α) и скорость генерации неравновесных свободных носителей заряда одинакова по всему слою полупроводника. Также пренебрежем влиянием ловушек, диффузионным движением носителей заряда и контактными эффектами в полупроводнике. Тогда уравнение непрерывности для свободных неравновесных носителей заряда примет следующий вид [1-3]:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = g - \frac{\Delta P}{\tau}$$
(91)  
где: g – объемная скорость генерации носителей заряда

т – время жизни носителей заряда

В установившемся состоянии приращение свободных носителей заряда Др будет иметь вид [1-3]:

$$\Delta p = \eta \alpha \tau Q$$
 (92)  
где:  $\alpha - коэффициент поглощения  $\tau - время жизни носителей$$ 

η – квантовый выход

Q – квантовый поток

В нашем случае приращение собственной проводимости полупроводника будет определяться уравнением [1-3]:

$$\Delta \sigma = e (\Delta p \mu_d + \Delta n \mu_e) = e \Delta p \mu_d (1+b) = e \eta \alpha \tau \mu_d (1+b)Q$$
(93)

где: b – отношение подвижности электронов к подвижности дырок

Таким образом, выражение для чувствительности фоторезистора будет иметь вид [1-3]:

$$F = \frac{e\eta\alpha\lambda}{E_o} \frac{\tau\mu_d d(1+b)}{l^2} U$$
(94)

где: E<sub>0</sub> – энергия кванта, равная произведению постоянной Планка на скорость света в вакууме.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ:

#### Измерение спектральной чувствительности фоторезисторов

Установка состоит из перестраиваемого в диапазоне 300 нм ... 2.0 мкм источника излучения, предметного столика с держателем для фотоприемников, нановольтметра, осциллографа, функционального генератора сигналов.

Схема установки приведена на Рисунке.80.



Рис.80.

Схема измерений спектральной чувствительности фоторезистора: БП1 и БП2 – источники питания; ИИ- широкополосный источник излучения; М1и М2 – монохроматоры; ОЗ – откидное зеркало; АП – аттестованный приемник излучения; ИП- измерительный прибор; ИФ – измеряемый фотоприемник; У- усилитель; РП - регистрирующий прибор.

Измерение спектральной чувствительности фоторезисторов определяется по методу, изложенному в стандарте ГОСТ 18167-72. Измерения могут проводится на модулированном потоке излучения. В схеме измерения используется источник излучения (ИИ) типа А (лампа СИ 6-100) или галогенная лампа, прилагаемая к спектрометрическому комплексу ОКБ «Спектр». Монохроматор в схеме измерения используется марки МДР-12. Необходимую ширину щели монохроматора выставляют в пределах 0.1 – 0.15 мм.

Спектральную чувствительность измеряемого фоторезистора (ИФ) определяют при одинаковой мощности излучения на всех длинах волн в измеряемом диапазоне спектра. Длину волны излучения следует устанавливать с шагом 10 нм. При этом спектральная ширина щели монохроматора должна быть меньше 10нм.

Для контроля мощности излучения на выходе монохроматора используют аттестованный в нужном спектральном диапазоне приемник излучения (АП) с измерительным прибором (ИП). Откидное зеркало введено в схему измерений для переключения потока излучения между исследуемым и эталонным фоторезисторами.

Спектральную характеристику измеряемого фоторезистора находят по величине усиленного с помощью усилителя (У) сигнала на регистрирующем приборе (РП) (осциллограф, самописец, ПЭВМ с устройством сопряжения.

Значение S<sub>1</sub> определяют по формуле:

$$S_1 = \frac{n_\lambda m_{\lambda \max}}{m_\lambda n_{\lambda \max}} \tag{95}$$

где:  $n_{\lambda}$  и  $m_{\lambda}$  – показания регистрирующего и измерительного приборов;

m<sub>λmax</sub> и n<sub>λmax</sub> –показания приборов в максимуме относительной спектральной чувствительности измеряемого фотоприемника.

На основании рассчитанных значений S<sub>1</sub> строят график относительной спектральной чувствительности измеряемого фотосопротивления по уровню 0,1 от максимального значения.

Измерение на модулированном потоке позволяет увеличить помехозащищенность измерительного канала.

#### Измерения частотных свойств фоторезисторов:



Рис.81.

Схема измерения инерционности (а) и временных параметров (б) фотоприемников (обозначения блоков аналогичны рис.80).

Частотные свойства и инерционность измеряют в соответствии функциональной схемой измерений, приведенной на Рисунке 81.

При определении вида частотной характеристики интегральной чувствительности фоторезистора используют один из источников излучения (ИИ), описанных выше. Модулятор (М) обеспечивает синусоидальную модуляцию потока излучения с глубиной модуляции потока с коэффициентом не менее 80% во всем заданном диапазоне частот модуляции. Частоту модуляции потока излучения контролируют с помощью частотомера (Ч), подключенного на выходе усилителя фотосигнала с фоторезистора (У). Для построения частотной характеристики интегральной чувствительности следует измерить не менее десяти значений чувствительности при различных значениях частоты модуляции.

На основании полученных результатов строят частотную характеристику чувствительности  $S=f(\omega)$  и определяют граничную частоту на уровне 0,707 от максимального участка характеристики.

#### Исследование инерционность фоторезистора.

Инерционность фотоприемника определяется его постоянной времени т (Рис.82, рисунок слева).



Определение временных параметров фоторезисторов

Длительность зондирующего импульса излучения, поступающего от источника излучения (ИИИ), должна не менее чем в три раза превышать постоянную времени исследуемого фоторезистора. Длительность фронта или спада зондирующего импульса излучения не должна превышать 0,1 постоянной времени исследуемого фоторезистора. Длительность фронта и спада выходного сигнала с фотоприемника определяют по картинке на экране осциллографа на уровнях 0,63 (Рис.82, рисунок слева). Время задержки определяют по уровню 0,1 (Рис.82, рисунок справа).

## МЕТОДИКА РАБОТЫ:

# Исследование спектральной зависимости чувствительности кремниевых фоторезисторов.

1. Установите в образцедержатель исследуемый кремниевый фоторезистор. Закройте его вход непрозрачной шторкой.

2. Включите источник излучения и дайте ему прогреться 10 минут.

3. Задайте в управляющей программе диапазон сканирования от 300 нм до 1100 нм. Шаг сканирования установите равным 100 нм.

4. Переключите зеркалом поток излучения на контрольный фотоприемник и проверьте по спектральной кривой интенсивность источника. Закройте шторку.

5. Задайте в программе диапазон сканирования от 300нм до 1100 нм. Шаг сканирования установите равным 10 нм.

6. Верните монохроматор МДР-13 в начало измерительного диапазона.

7. Переключите зеркало на режим «измерение». Подайте тянущее напряжение на фоторезистор.

8. Откройте шторку на исследуемом фоторезистор и проведите сканирование от 300 нм до 1100 нм.

9. Рассчитайте на основе (95) и полученной спектральной кривой относительную спектральную характеристику кремниевого фоторезистора.

10. Проделайте все описанные операции для исследования относительной спектральной зависимости для тонкопленочного фоторезистора из Si/Ge в спектральном диапазоне 300 нм – 1600 нм.

## Исследование быстродействия кремниевых фоторезисторов

1. Установите в образцедержатель исследуемый кремниевый фоторезистор. Закройте его вход непрозрачной шторкой.

2.Включите источник излучения и дайте ему прогреться 10 минут.

3.Установите в управляющей программе значение длины волн соответствующее области наибольшей спектральной чувствительности фоторезистора.

4.Включите модулятор потока излучения на минимальную частоту.

5. Откройте штоку на фотодиоде и снимите семейство частотных характеристик фоторезистора в диапазоне частот от 10 кГц до 10 МГц.

6.На основе приведенной выше методики определения частотны характеристик фотоприемника определите значение граничной частоты модуляции для фоторезистора из кремния.

7.Проделайте все описанные выше операции для исследования быстродействия фоторезистора из Si/Ge.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

а. Чем определяется величина чувствительности фоторезистора

b. Как можно определить темновой ток фоторезистора.

с. Как влияет температура на величину полезного сигнала с фоторезистора.

d. В каком спектральном диапазоне имеют максимум кремниевые фоторезисторы, в каком спектральном диапазоне имеют максимум германиевые фоторезисторы.

е. Как меняется максимум спектральной зависимости в системе  $Si_x$ -Ge<sub>y</sub> при варьировании соотношения «XY».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 В.В.Пасынков, Л.К.Чирчикин « Полупроводниковые приборы», М. Высшая школа, 1987.

2 С.Зи «Физика полупроводниковых приборов», М., Мир, 1984, т.1, т.2.

3. А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Тришенков «Твердотельная фотоэлектроника; Фоторезисторы и фотоприемные устройства», М., Физматкнига, 2012

# ЭНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

**1994** г.: Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

**1999 г.:** На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002 г.:** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

**2004 г.:** Кафедра явилась одним организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

2005 г.: Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

с 2006 г.: Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).

**2007 г.:** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

**2007** г.: Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

**2009 г.:** Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития ИТ-МО 2012 - 2018 г. **2013** г.: Кафедра ОТиМ - участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

2008, 2009, 2010, 2012, 2013, 2014 гг.: Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 место).

2012 г.: К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

**2013** г.: Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «Advanced Photonic Materials and Technologies».

**2011-2014 г.:** Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: "OPTICS-EXPO-2012", "Photonics. World of Lasers and Optics" (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

## Леонид Владимирович Григорьев

## Кремниевая фотоника

## Учебно-методическое пособие по лабораторным работам

В авторской редакции Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО Зав. РИО Н.Ф. Гусарова Подписано к печати Заказ № 3759 Тираж Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49