

## CARACTERIZACION DE SILICIO POROSO POR ELIPSOMETRIA

G. Romero-P

SEES, Ing. Eléctrica, CINVESTAV  
07000 México, D.F., Apartado Postal 14-740

El Silicio poroso se obtuvo por reacción anódica de silicio tipo p, altamente impurificado (0.01 Ohm-cm), en soluciones acuosas de HF y densidades de corriente de 5 a 25 mA/cm<sup>2</sup>

La fracción de volumen ocupada por silicio en el silicio poroso, como un material compuesto (composite), afecta al índice de refracción de la película, de tal forma que puede ser caracterizada por métodos ópticos. En este trabajo se hace uso de la elipsometría y se relacionan los parámetros de formación, densidades de corriente y tiempo, con su índice de refracción y espesor. Estas mediciones indican que el silicio poroso muestra anisotropía óptica uniaxial.

### INTRODUCCION

En los últimos años se ha incrementado el interés en el estudio de silicio poroso para la obtención de películas dieléctricamente aisladas, semiconductor sobre aislante (SOI), [1] y muy recientemente en el ámbito de los dispositivos optoelectrónicos, por su capacidad de emisión de luz en el rango visible, originada, posiblemente, por efecto de la formación de filamentos cuánticos, [2-5].

El óxido de silicio obtenido por oxidación térmica ocupa un volumen del orden de 2.2 veces el del silicio monocristalino original. Para el caso de silicio poroso, este cambio depende de su densidad. Para densidades inferiores a 1.06 g/cm<sup>3</sup> el cambio es pequeño. Esto permite el control y reducción de la generación de defectos, por esfuerzos de expansión, en el silicio aislado en estructuras SOI. En el campo de la optoelectrónica, a su vez, se ha observado fotoluminiscencia para densidades inferiores al 50% a la del silicio monocristalino.

El silicio poroso es obtenido por anodización de silicio en soluciones de ácido fluorhídrico. La densidad del silicio poroso [1-7], y por lo tanto, sus propiedades ópticas pueden variar en un amplio rango dependiendo de la concentración de impurezas en el silicio y de los parámetros de anodización.

La fracción de volumen ocupada por silicio en el silicio poroso, como un material compuesto (composite), afecta al índice de refracción de la

película, de tal forma que puede ser caracterizada por métodos ópticos.

La caracterización por elipsometría permite, por otra parte, la obtención del índice de refracción y espesor de películas delgadas sobre sustratos.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este estudio se llevó a cabo en silicio tipo p altamente impurificado, 0.01 Ohm-cm y orientación (100). El silicio poroso se obtuvo por anodización electrolítica a temperatura ambiente en una solución de HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, en proporción 1:1:2, densidades de corriente de 5 a 20 mA/cm<sup>2</sup> y tiempos de 5 a 240s.

Las mediciones por elipsometría se realizaron a una longitud de onda de 632.8 nm y un ángulo de incidencia de  $\theta_0 = 70^\circ$  en un elipsómetro Gaertner L117, con una configuración óptica : PCSA (Polarizador-Compensador-Sistema-Analizador).

### TRATAMIENTO DE DATOS

La elipsometría involucra la mediciones del cambio de la razón de amplitud,  $\tan\Psi$ , y el cambio en la diferencia de fase,  $\Delta$ , por efecto de la reflexión de luz polarizada. Los ángulos medidos  $\Psi$  y  $\Delta$  se relacionan con los coeficientes de reflexión totales  $R_p$  y  $R_s$ , para luz polarizada paralela y perpendicular al plano de incidencia respectivamente [8,9], por :

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{R_p}{R_s} \quad (1)$$

Los ángulos de elipsometría medidos en las muestras para todo el rango de tiempo estudiado y para cada densidad de corriente de anodización, son representados en la forma de curvas  $\Psi$  vs  $\Delta$ . Las curvas generadas teóricamente se ajustaron a las experimentales mediante el uso de los índices de refracción como parámetros de ajuste. Los índices de refracción así obtenidos se usaron en la generación de gráficas de espesor versus  $\Psi$  y espesor versus  $\Delta$ . El espesor se evaluó mediante el ajuste de los ángulos experimentales en estas curvas, usando el espesor como parámetro de ajuste.

### DESCRIPCION DEL MODELO

Considerando un sistema de coordenadas, tal que el plano de incidencia del haz de luz, incidente a un ángulo  $\theta_0$ , cae en el plano yz y las interfaces de la película en el plano xy, con los índices de refracción principales de la película,  $n_{1x}$ ,  $n_{1y}$ , y  $n_{1z}$ , a lo largo de sus eje x, y,z, la matriz característica de la película esta dada por:

$$M_v = \begin{bmatrix} \cos(\beta_v) & \frac{1}{p_{1v}} \sin(\beta_v) \\ j p_{1v} \sin(\beta_v) & \cos(\beta_v) \end{bmatrix} \quad (2)$$

donde v = p,s para las componentes paralela y perpendicular respectivamente.

Los factores de fase  $\beta_p$  y  $\beta_s$  son dados por:

$$\beta_v = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_{1v} \cos(\theta_{1v}) \quad (3)$$

con  $n_{1s} = n_{1x}$ ,  $\theta_{1s} = \theta_{1x}$ ,  $n_{1p} = n_{1y}$  y  $\theta_{1p} = \theta_{1z}$ ,

$$p_{1s} = n_{1x} \cos(\theta_{1x}), \quad p_{1p} = \frac{\cos(\theta_{1z})}{n_{1y}}$$

donde los ángulos  $\theta_{1x}$  y  $\theta_{1z}$  estan relacionados al ángulo de incidencia por la ley de Snell:

$$n_0 \sin(\theta_0) = n_{1x} \sin(\theta_{1x}) = n_{1z} \sin(\theta_{1z}) \quad (4)$$

Los coeficiente de reflexión totales para la película se calculan sustituyendo los elementos de la matriz Eq. (2) en:

$$R_v = \frac{(M_{11} + M_{12} \cdot p_{Bv}) \cdot p_{0v} - (M_{21} + M_{22} \cdot p_{Bv})}{(M_{11} + M_{12} \cdot p_{Bv}) \cdot p_{0v} + (M_{21} + M_{22} \cdot p_{Bv})} \quad (5)$$

donde  $p_{0s} = n_0 \cos(\theta_0)$ ,  $p_{0p} = \frac{\cos(\theta_0)}{n_0}$  y

$$p_{Bs} = n_B \cos(\theta_B), \quad p_{Bp} = \frac{\cos(\theta_B)}{n_B}, \quad \text{para el medio de}$$

inmersión y sustrato respectivamente y  $n_0 \sin(\theta_0) = n_B \sin(\theta_B)$ , siendo  $n_0$  el índice de refracción del medio de inmersión, el del vacío [9,10].

Para la determinación aproximada de la fracción de volumen ocupada por silicio en la película porosa y, de éste, el valor de la densidad de la capa, se utilizó la teoría de Maxwell-Garnett [8,11]. En una forma simplificada, se sustituye la película inhomogenea por una película homogenea equivalente, con un índice de refracción efectivo dado por:

$$n_{ef}^2 = n_f^2 \frac{1 + 2fq}{1 - fq} \quad (6)$$

con:

$$f = \frac{n_0^2 - n_f^2}{n_0^2 + 2n_f^2} \quad (7)$$

siendo  $n_f$  y  $n_0$  los índices de refracción de los materiales que compone la película. Para silicio poroso, silicio,  $n_f = 3.85 - 0.02i$  y aire,  $n_0 = 1$ . q es la fracción de volumen ocupada por silicio en la película porosa.

De la eq. (6):

$$q = \frac{n_{ef}^2 - n_f^2}{f(n_{ef}^2 + 2n_f^2)} \quad (8)$$

Considerando el índice de refracción efectivo igual al índice de la película, la densidad aparente del silicio poroso puede expresarse como:

$$\delta_{Sip} = q\delta_{Si} \quad (9)$$

con  $\delta_{Si} = 2.33 \text{ gcm}^{-3}$

### RESULTADOS

Las figuras 1 y 2 muestran las gráficas de  $\Delta$  vs  $\Psi$  para densidades de corriente de anodización de 10 y 20 mA/cm<sup>2</sup> y tiempos de 5 a 180s, curvas similares se obtuvieron para las otras condiciones de preparación. En ellas se observa un corrimiento

de los puntos experimentales hacia valores menores de  $\Delta$  en cada ciclo. Este comportamiento se ajustó a la curva teórica, línea continua, considerando a la película porosa como material anisotrópico uniaxial, con su eje óptico normal a la superficie e índices de refracción ordinario  $n_{1x} = n_{1y} = n_{1o}$  y extraordinario  $n_{1z} = n_{1e}$ .

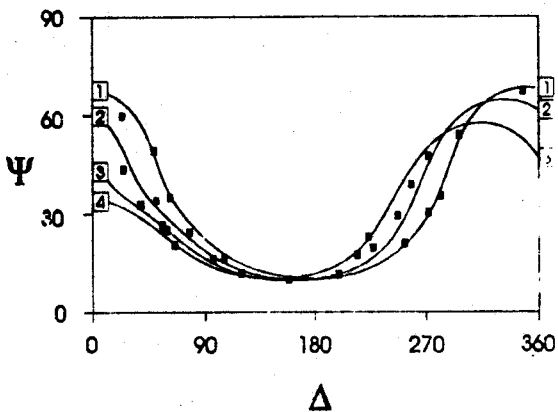


Figura 1. Gráfica de  $\Psi$  vs  $\Delta$  para silicio poroso obtenido por anodización de silicio tipo p (0.01 Ohm-cm) a  $10 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de 5 a 180s (puntos) y ajuste de la gráfica obtenida teóricamente bajo el uso de  $n_{1e} = 2.4 - 0.011i$  y  $n_{1o} = 1.68 - 0.006i$  (línea continua). El ciclo correspondiente se indica con un número.

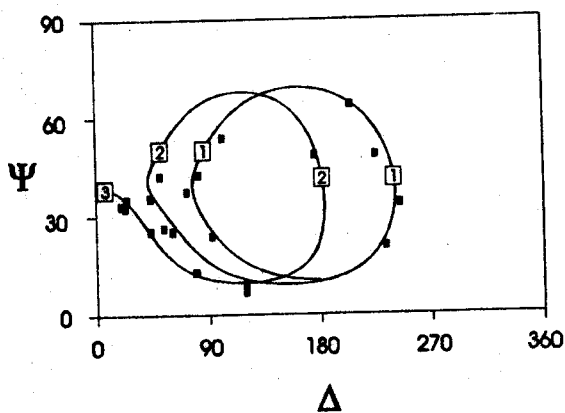


Figura 2. Gráfica de  $\Psi$  vs  $\Delta$  para silicio poroso obtenido por anodización de silicio tipo p (0.01 Ohm-cm) a  $20 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de 5 a 120s (puntos) y ajuste de la gráfica obtenida teóricamente bajo el uso de  $n_{1e} = 1.585 - 0.012i$  y  $n_{1o} = 1.275 - 0.006i$  (línea continua). El ciclo correspondiente se indica con un número.

En la figura 3 se grafican los valores de  $n_{1o}$  y  $n_{1e}$  obtenidos en el ajuste, en función de la densidad de corriente de anodización. En ella se observa una disminución de los índices para un incremento de la densidad de corriente, siendo menor esta tendencia para densidades de corriente grandes. Lo cual indica una disminución de la fracción de volumen ocupada por silicio, correspondiendo a un decremento de la densidad. En la figura 4 se muestra la dependencia de la bi-refringencia,  $n_{1e} - n_{1o}$ , con la densidad de corriente, obteniéndose una reducción de ella, tendiendo hacia un valor constante.

Por medio del ajuste de los puntos experimentales, utilizando como parámetro el espesor de la película, en las gráficas de  $\Delta$  y  $\Psi$  versus espesor obtenidas teóricamente, ver figuras 5 y 6, se obtuvo la dependencia de la profundidad del silicio poroso con el tiempo de anodización, figura 7 para densidades de corriente de anodización de 5 a  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Obteniéndose las razones de anodización indicadas en la tabla I en función de la densidad de corriente.

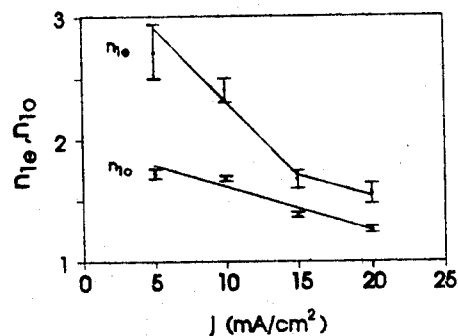


Figura 3. Dependencia de los índices de refracción ordinario y extraordinario de silicio poroso con la densidad de corriente de anodización.

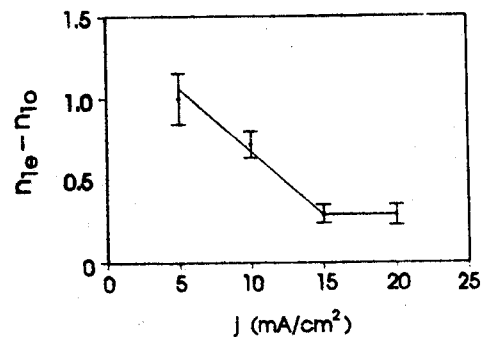


Figura 4. Bi-refringencia de silicio poroso en función de la densidad de corriente de anodización.

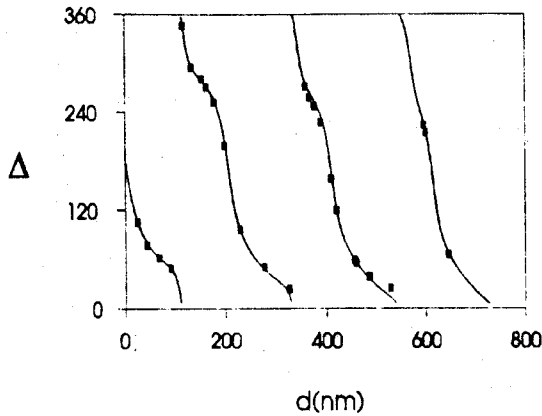


Figura 5. Gráfica de  $\Delta$  vs profundidad del silicio, para una densidad de corriente de anodización de  $10 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de 5 a 180s, obtenida por el ajuste de los puntos en la gráfica obtenida teóricamente para  $n_{1e} = 2.4 - 0.011i$  y  $n_{1o} = 1.68 - 0.006i$  (línea continua).

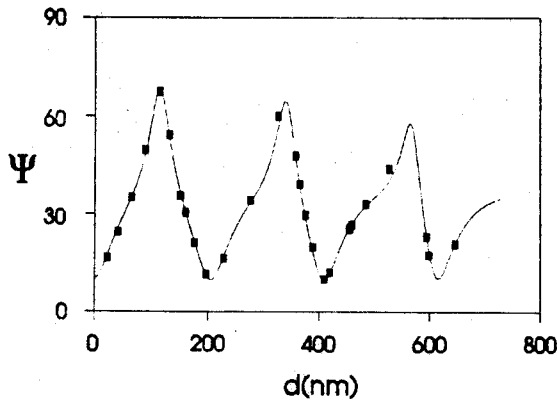


Figura 6. Gráfica de  $\Psi$  vs profundidad del silicio, para una densidad de corriente de anodización de  $10 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de 5 a 180s, obtenida por el ajuste de los puntos en la gráfica obtenida teóricamente para  $n_{1e} = 2.4 - 0.011i$  y  $n_{1o} = 1.68 - 0.006i$  (línea continua).

Considerando al índice de refracción efectivo como el valor promedio de los índices ordinario y extraordinario, es decir:

$$n_{ef} = \frac{n_{1e} + n_{1o}}{2} \quad (10)$$

y con el uso de la eq. (9) se calculó la densidad de silicio poroso dada en la tabla I para cada densidad

de corriente utilizada, mostrando un decremento con el aumento de la densidad de corriente, el cual se puede asociar a un aumento en el tamaño de los poros de acuerdo a los resultados previamente reportados [6,7]. Para  $10 \text{ mA/cm}^2$  se obtiene una densidad de  $1.36 \text{ g/cm}^3$ , el cual es ligeramente inferior al reportado por G. Borchil et al. [6].

Las gráficas teóricas de  $\Delta$  vs  $\Psi$ , ajustadas a los valores experimentales, indican que la densidad aparente del silicio poroso es independiente del tiempo de anodización, al menos para densidades de corriente grandes; en las cuales un solo par de valores de los índices de refracción se ajustan a los puntos experimentales en el rango de tiempo estudiado.

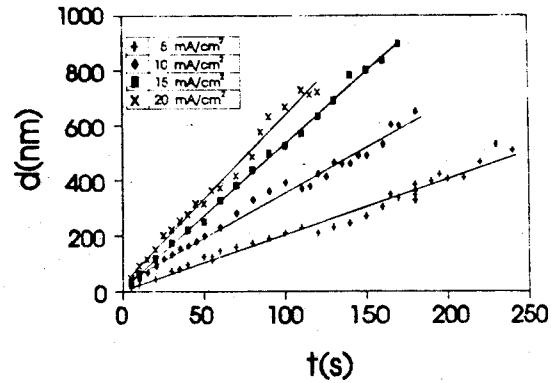


Figura 7. Dependencia de la profundidad del silicio poroso con el tiempo de anodización para densidades de corriente de 5, 10, 15 y  $20 \text{ mA/cm}^2$ .

Definiendo la razón de cambio de volumen, R, como el volumen del óxido de silicio poroso/volumen de silicio, este puede ser expresado como:

$$R = \frac{\text{Densidad del Silicio Poroso}}{\text{Densidad del Silicio Monocristalino}} = q \quad (11)$$

Los valores calculados de este parámetro se encuentran dados en la tabla I en dependencia de la densidad de corriente.

Para aplicaciones del silicio poroso en la fabricación de estructuras SOI se requieren valores de  $R < 1$ , el volumen del silicio poroso es mayor al del óxido de silicio, lo cual se presenta para densidades de corriente mayores a  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Esta condición dará lugar, por consiguiente, a un óxido de silicio poroso por medio de oxidación térmica del silicio, el cual generará mínimos esfuerzos de expansión y por lo tanto baja densidad de defectos.

J/mA cm <sup>-2</sup>	$\delta_{Si}$ /g cm <sup>-3</sup>	R	r/nm s <sup>-1</sup>
5	1.61	1.52	1.95
10	1.36	1.28	3.57
15	0.85	0.80	5.29
20	0.71	0.67	6.54

Tabla I. valores de la densidad, razón de cambio de volumen y razón de anodización con la densidad de corriente.

## CONCLUSIONES

El uso de elipsometría y un modelo simplificado para películas inhomogéneas han permitido la caracterización fundamental del silicio poroso y su dependencia con la densidad de corriente de anodización.

Por el ajuste de curvas teóricas de  $\Delta$  vs  $\Psi$  con los valores experimentales correspondientes, en función del tiempo y densidad de corriente de anodización, se encontró que el silicio poroso presenta anisotropía óptica uniaxial con el eje óptico perpendicular a la superficie. La bi-refringencia es positiva y decrece con el incremento de la densidad de corriente, con una tendencia hacia un valor constante. Los índices de refracción, y por consecuencia la densidad del silicio poroso presentan la misma tendencia, correspondiendo a un aparente incremento en el tamaño de los poros.

La profundidad del silicio poroso en función del tiempo de anodización se evaluó ajustando los datos experimentales a las curvas teóricas de  $\Delta$  y  $\Psi$  en función del espesor. Con estos datos se evaluaron

las razones de anodización, obteniéndose una dependencia lineal con la densidad de corriente.

La razón de cambio de volumen toma valores menores a 1 para densidades de corriente superiores de 10 mA/cm<sup>2</sup>, haciendo viable su aplicación en estructuras SOI.

## AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer a Victor Sánchez R. por su interés y revisión de este artículo.

## REFERENCIAS

- [1] S. S. Tsao, IEEE Circuits and Dev. Mag., **3**, No. 6, 3, (1987)
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046, (1990).
- [3] V. Lehmann, and U. Goesele, Appl. Phys. Lett., **58**, 856, (1991).
- [4] N. Koshida and H. Koyama, Appl. Phys. Lett., **60**, 347, (1992).
- [5] X. L. Zheng, W. Wang, and H. C. Chen, Appl. Phys. Lett., **60**, 986, (1992).
- [6] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, and J.C. Pfister, J. Electrochem. Soc., **130**, 1611, (1983).
- [7] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, and J.D. Benjamin, Appl. Phys. Lett., **46**, 86, (1985).
- [8] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "Ellipsometry and polarized light" Ed. North-Holland Publishing Company, (1977).
- [9] A. Kalnitsky, S. P. Tay, and I. D. Calder, J. Electrochem. Soc., **135**, 1271, (1988)
- [10] Max Born and Emil Wolf, "Principles of Optics", Cap. 1, p. 58, Ed. Pergamon Press (1975).
- [11] C. G. Granqvist, and O. Hunderi, Physical Review B, **18**, 2897, (1978)