

Дефектно-деформационный механизм спонтанной нуклеации ансамбля пор в твердых телах и его экспериментальная проверка

В.И.Емельянов*, К.И.Еремин*, В.В.Старков**

Развит дефектно-деформационный (ДД) механизм спонтанного образования ансамблей затравочных пор при травлении полупроводников и металлов, основанный на представлении о генерации и ДД-самоорганизации междуузлий и вакансий в процессе травления. Для p-Si получено хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов, в частности выявлен предсказываемый ДД-моделью квазигексагональный порядок в расположении микропор на поверхности и показана возможность управления свойствами ансамбля с помощью внешних воздействий.

Ключевые слова: микропоры, травление поверхности, самоорганизация.

1. Интерес к физике образования ансамблей микропор в полупроводниках (и металлах) при использовании электрохимического травления связан с важными применениями микропористого Si, в том числе в такой новой лазерной технологии, как фотонные кристаллы [1, 2]. Между тем, физический механизм спонтанного образования ансамблей микропор до сих пор не выяснен окончательно. Действительно, образование аналогичных систем макропор наблюдается как в полупроводниках, так и в металлах, например в Al [3], в то время как имеющиеся дырочные модели их образования справедливы только для полупроводников [4, 5]. Отметим также, что пространственное распределение пор на поверхности до сих пор считалось случайным.

2. В настоящей работе развит универсальный дефектно-деформационный (ДД) механизм спонтанного образования затравочного ансамбля пор на поверхности полупроводников и металлов, состоящий в следующем. Пусть поверхность твердого тела $z = 0$ (ось z направлена в глубь среды) находится в контакте с травителем. В элементарном акте травления поверхностный атом (ион), находящийся в решетке твердого тела, освобождается от связей с соседними атомами и переходит либо в травитель (с вероятностью γ_e (c^{-1})), либо в приповерхностную атомную плоскость с образованием междуузлия (с вероятностью γ_i (c^{-1})). При этом появляется вакансия, которую вследствие ее малой подвижности можно считать все время остающейся на поверхности раздела $z = 0$. Подвижные собственные междуузлия затем диффундируют в глубь образца, образуя междуузельно-обогащенный приповерхностный слой, при условии, что скорость их диффузионного движения больше скорости пространственно-однородного травления V : $D_i/a > V = (\gamma_e + \gamma_i)a$, где a – постоянная решетки образца, D_i – коэффициент диффузии междуузлия.

Зависимость концентрации междуузлий $n_i = n_i(z)$ в движущейся вместе с поверхностью $z = 0$ системе координат находится из уравнения $\partial n_i / \partial t - V \partial n_i / \partial z = D_i \times \partial^2 n_i / \partial z^2$ с граничным условием $-D_i (\partial n_i / \partial z)_{z=0} = \gamma_i / a^2$, стационарное решение которого дает $n_i(z) = a^{-3} [\gamma_i / (\gamma_i + \gamma_e)] \exp(-Vz/D_i)$.

3. Междуузельно-обогащенный приповерхностный слой можно рассматривать как «пленку» с эффективной толщиной h (см. далее), жестко соединенную с расположенной ниже частью кристалла («субстратом»). Как показано ранее (см. обзоры [6, 7]), в такой пленке при превышении критической концентрации междуузлий $n_{cr} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ развивается ДД-неустойчивость. В результате ее развития образуется стационарная решетка модуляции рельефа $\zeta(\mathbf{r}) = A \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}] + \text{компл. сопр.}$, где $\zeta(\mathbf{r})$ – локальное смещение поверхности вдоль оси z ($\zeta > 0$ соответствует впадине рельефа), A – амплитуда, \mathbf{q} – вектор решетки, причем междуузлия с дилатационным потенциалом $\theta_i > 0$ собираются в выступах рельефа ($\zeta < 0$). Поверхностные вакансии, генерируемые в процессе травления, собираются во впадинах рельефа поверхности ($\theta_v < 0$), образуя поверхностную решетку концентрации вакансий n_v , синфазную с решеткой рельефа: $n_v(\mathbf{r}) = A|\beta| \times \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r}] + \text{компл. сопр.}$, где $|\beta| > 0$ (см. [6, 7]).

Эффективная толщина междуузельно-обогащенной «пленки» h определяется из условия $n_i(h) = n_{cr}$. Отсюда получаем $h = (D_i/V) \ln[a^{-3}\gamma_i/n_{cr}(\gamma_i + \gamma_e)]$. Период поверхностной междуузельной, а следовательно, и вакансионной решетки $\Lambda = 2\pi/q$ пропорционален толщине «пленки» h и зависит от пространственно-однородной концентрации междуузлий n_{i0} : $\Lambda = hf(n_{i0})$. При достаточно большом n_{i0} период не зависит от концентрации междуузлий и равен $2h$ [6, 7].

Как показал нелинейный компьютерный анализ [8] пленочной ДД-модели [6, 7], на изотропной поверхности в результате ДД-неустойчивости образуется стационарная гексагональная периодическая ДД-структура. Такую структуру можно рассматривать как суперпозицию трех ДД-решеток с периодом $\Lambda = 2h$ и векторами \mathbf{q} , образующими на поверхности равносторонний треугольник. Таким образом, на движущейся со скоростью V поверхности в результате ДД-самоорганизации образуется ячеи-

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Россия, 142432 Черноголовка, Московская обл.

стая гексагональная структура распределения концентрации вакансий (затравочных псевдопор) с характерным масштабом периодичности:

$$A = \frac{2D_i}{V} \ln \left[\frac{a^{-3}\gamma_i}{n_{cr}(\gamma_i + \gamma_e)} \right]. \quad (1)$$

4. С возникновением поверхностной гексагональной ячеистой структуры затравочных пор с характерным масштабом (1) и антифазной ей гексагональной ячеистой структуры междоузлий заканчивается первый, пространственно-однородный, этап травления со скоростью V . Он сменяется режимом пространственно-периодического травления, поскольку, благодаря локальному увеличению плотности тока у дна пор, скорость травления дна поры V_p в соответствии с [5] возрастает: $V_p \gg V$ и $V_p \gg V_i$ (V_i – скорость травления областей со скоплениями междоузлий). Таким образом, травление идет лишь по областям расположения затравочных пор, что должно приводить к образованию гексагональной структуры развитых пор, характерное расстояние между центрами которых определяется выражением (1).

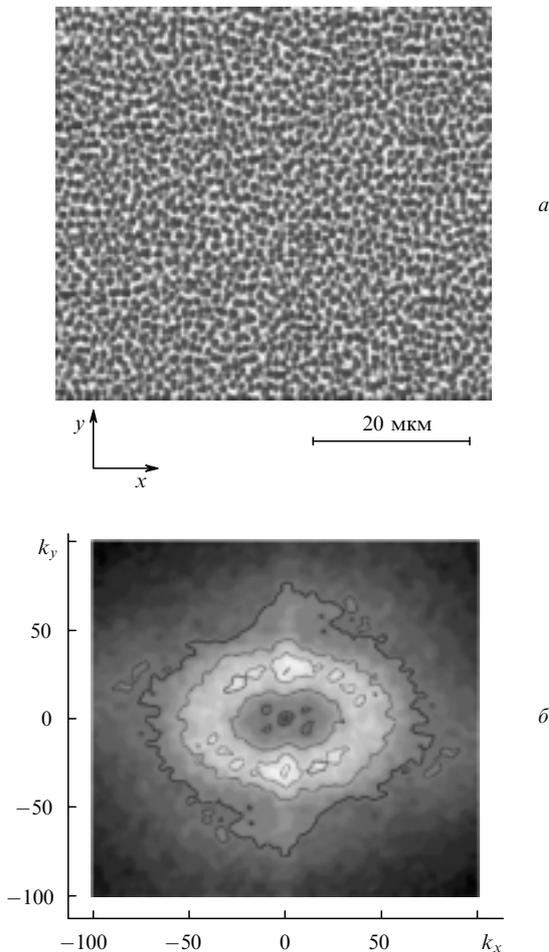


Рис.1. SEM-изображение разориентированной (угол разориентации 0.5°) поверхности Si (100) с сопротивлением 6 Ом-см после травления (а) и сглаженная амплитудная часть $|F(k_x, k_y)|$ фурье-спектра SEM-изображения рис.1.а (б). Здесь k_x и k_y – приведенные безразмерные волновые числа; реальные волновые числа есть $q_x = 2\pi k_x/L_x$ и $q_y = 2\pi k_y/L_y$, где $L_x = 57.2$ мкм и $L_y = 51.2$ мкм – размеры сфотографированного участка поверхности. Более яркие области соответствуют бóльшим значениям $|F(k_x, k_y)|$, для образцов с другими сопротивлениями вид фурье-спектра аналогичен.

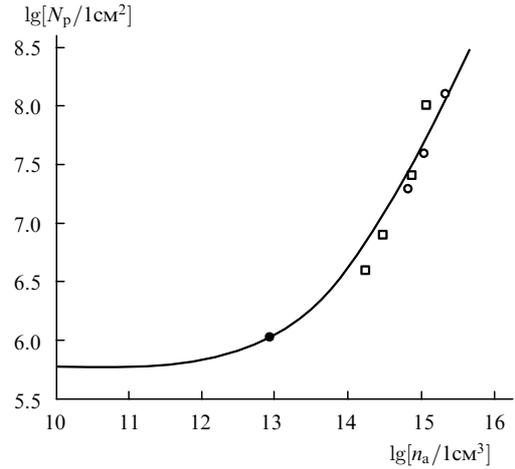


Рис.2. Зависимость поверхностной плотности числа пор от объемной концентрации легирующей примеси для данных, полученных с раствором HF–DMF (○) и с раствором HF–H₂O–(CH₃)₂CHOH (●), а также для данных из работы [5] (□); сплошная кривая – теория.

5. Для проверки предсказаний ДД-механизма образования ансамбля пор проводилось травление образцов p -Si с площадью поверхности $S = 6$ см² в стандартной электрохимической ячейке. Поверхность (100) образцов была разориентирована на 0.5° . Травление образцов Si (100) с сопротивлением более 10^3 Ом-см, а также 23, 10 и 6 Ом-см осуществлялось при постоянной плотности тока $J = 5.5$ мА/см² и комнатной температуре в растворе HF:DMF = 1:10 или HF:H₂O:(CH₃)₂CHOH = 5:9:26 в течение 60 мин. SEM-снимки поверхности образцов после травления (рис.1,а) демонстрируют наличие ансамбля пор, плотность числа которых N_p монотонно возрастает с уменьшением сопротивления образца (т.е. с ростом концентрации легирующей примеси бора n_a). Экспериментальные данные по зависимости плотности числа пор $N_{p\text{exp}}$ от n_a приведены на рис.2 в сравнении с теоретической зависимостью, полученной на основе данного ДД-механизма:

$$N_p = A^{-2} = N_{p0}(1 + Bn_a^{2/3})^2,$$

где $N_{p0} = A_0^{-2} \approx 5.9 \times 10^5$ см⁻² – плотность числа пор на поверхности нелегированного кристалла; $A_0 = (2D_i/V_0) \times \ln[a^{-3}\gamma_i/n_{cr}(\gamma_i + \gamma_e)]$ – характерный масштаб структуры пор в нелегированном кристалле; $B = V_a\alpha/V_0a^{-2} = 8 \times 10^{10}$ см² – подгоночный параметр; V_a – скорость травления области вокруг легирующей примеси (предполагается, что $V_a \gg V_0$); $\alpha > 1$ – безразмерный коэффициент, характеризующий размер области ускоренного травления вокруг примеси; V_0 – скорость пространственно-однородного травления нелегированного кристалла (при $a^{-3} = 5 \times 10^{22}$ см⁻³, $\alpha \sim 10$, $V_a/V_0 \sim 10^5$).

Для проверки предсказания дальнего гексагонального порядка в расположении пор на поверхности нами было проведено компьютерное двумерное фурье-преобразование SEM-изображения поверхности образца после травления (рис.1,а). Сглаженная амплитудная часть фурье-спектра $|F(k_x, k_y)|$ представлена на рис.1.б.

Наиболее интересной особенностью спектра является наличие пар максимумов, причем в каждой паре максимумы лежат симметрично относительно центра кольца на линиях, проходящих через его центр. Пары образуют три группы. Каждая пара максимумов, лежащих на одном диаметре, соответствует решетке локальной поверх-

ностной яркости изображения, т.е. решетке пор. Таким образом, наблюдаемая на рис.1,*a* картина образована тремя группами решеток пор с близкими по модулю волновыми векторами q , направленными под определенными (отличными от 60°) углами друг к другу.

Идеальный гексагональный порядок в рассматриваемом случае (рис.1) нарушен по следующим причинам. Разориентация поверхности Si вызывает появление поверхностного напряжения (на рис.1 – растяжение по оси y и сжатие по оси x). В фурье-спектре (рис.1,*б*) это проявляется в наличии двух симметричных протуберанцев ромбического плато, вытянутых вдоль оси y , и двух симметричных впадин («отрицательных» протуберанцев) вдоль оси x . Растягивающее одноосное напряжение «захватывает» одну из ДД-решеток, ориентируя ее вектор вдоль направления растяжения (см. [6, 7]), и делает ее наиболее интенсивной. Этой выделенной напряжением ДД-решетке соответствует на рис.1,*б* пара наиболее интенсивных максимумов. Напротив, сжимающее напряжение вдоль оси x приводит к «отталкиванию» векторов

ДД-решеток от ее направления. Кроме этого, как показывает компьютерный анализ, три ДД-решетки имеют случайные фазы, что также нарушает дальний гексагональный порядок в расположении пор.

В заключение отметим, что ДД-механизм, по-видимому, может быть обобщен на случай травления как мезо-, так и нанопор. Результаты, полученные в настоящей работе, открывают принципиальную возможность получения когерентных (периодических) гексагональных ансамблей пор при их спонтанной нуклеации.

1. Chelnokov A., Wang K., Rowson S., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2943 (2000).
2. Miller F., Birner A., Cosele U., et al. *J. Porous. Mater.*, **7**, 201 (2000).
3. Li A.P., Muller F., Birner A., et al. *Adv. Mater.*, **11**, 483 (1999).
4. Valance A. *Phys. Rev. B*, **52**, 8323 (1995); *ibid*, **55**, 9706 (1997).
5. Lehmann V., Ronnebeck S. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2968 (1999).
6. Emel'yanov V.I. *Laser Phys.*, **2**, 389 (1992).
7. Емельянов В.И. *Квантовая электроника*, **29**, 1 (1999).
8. Walgraef D., Ghoniem N.M., Lauzeral J. *Phys. Rev. B*, **56**, 15361 (1997).