

Рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия слоев пористого Si на разных стадиях окисления на воздухе

© В.В. Ратников, Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.Е. Калмыков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ratnikov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2009 г.)

Методами рентгеновской многокристалльной дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии проведено систематическое исследование полученных в различных режимах анодного травления слоев пористого кремния при их естественном окислении (старении) на воздухе. Использовалась комбинация измерений на двух- и трехкристалльном дифрактометрах симметричных 004 и асимметричных 224 отражений в геометрии Брэгга для получения количественной информации о деформациях и кристаллической решетке слоев. Найдено, что старение пористого кремния характеризуется ростом как макро- и микродеформаций, так и микроразориентацией кристаллических фрагментов, приводящим к постепенному разрушению пористых слоев вплоть до их полной аморфизации.

Работа выполнена при поддержке Программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ и Программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

PACS: 61.05.C-, 61.43.Gt

1. Введение

Пористый кремний (ПК) находит все большее практическое применение в различных электронных, оптических и биотехнологических приборах. Известно, однако, что ПК является нестабильным материалом, подверженным окислению на воздухе и деградации как кристаллической структуры, так и фотоэлектронных свойств [1]. В процессе анодного травления, сушки (удаления растворителя) и пребывания на воздухе в ПК генерируются значительные напряжения, которые могут приводить к растрескиванию образцов с частичным или полным их отслаиванием. Макроформа образцов ПК (изгиб) указывает на присутствие уже в исходных образцах значительных напряжений и делает их малопригодными (особенно 2–4 дюймовых образцов) в качестве элементов микроэлектронных устройств. Поэтому исследование эволюции напряжений в ПК, особенно на ранних стадиях старения, является важной научной и практической задачей для выяснения механизмов генерации напряжений и снижения их уровня в получаемых слоях. В последнее время начаты работы по контролю макронапряжений в слоях ПК. Например, в [2] путем комбинации многоступенчатого температурного отжига и контролируемого окисления удалось получить толстые пористые слои диаметром 10 см с остаточными напряжениями менее 1 МПа (радиус изгиба $R = 558$ м).

В настоящей работе методами двухкристалльной (ДКД) и трехкристалльной (ТКД) рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследуется изменение структурных характеристик и деформационного состояния слоев ПК в зависимости от режима анодного травления и выдержки на воздухе (от 10 мин после получения до 8 месяцев пребывания на воздухе при комнатной температуре).

2. Образцы и методы исследования

В качестве исходного материала для получения ПК использовался монокристаллический Si (001), легированный бором (удельное сопротивление $10 \Omega \cdot \text{cm}$). Толщина исходных монокристаллических пластин Si была одинаковой для всех образцов и равнялась $450 \mu\text{m}$. Анодирование при естественном освещении проводилось в электролите $\text{HF} (48\%) + \text{H}_2\text{O}$ (объемное соотношение 1 : 3). Режимы травления и параметры слоев приводятся в табл. 1. Варьирование времени травления и величины тока при одинаковом пропускаемом заряде (образцы № 1–3), а также одинаковое время травления при меняющемся на порядок токе давало образцы в широком толщинном интервале с разной пористостью. После анодирования образцы промывались деионизированной водой и высушивались при 60°C в течение 5 мин.

Толщина образцов пористых слоев определялась методом сканирующей электронной микроскопии сколов образцов с точностью $\pm 0.1 \mu\text{m}$.

Интегральная пористость образцов $P = 1 - (\rho_{\text{PSi}}/\rho_{\text{Si}}) \times 100\%$ (где ρ_{PSi} и ρ_{Si} — плотности пористого и монокристаллического Si соответственно) определялась путем измерения фотоэлектрического коэффициента прохождения рентгеновских лучей через ПК на подложке Si [3].

Величина напряжений в слоях определялась из радиуса изгиба R , который измерялся путем регистрации смещения углового положения брэгговского пика отражения от Si под слоем ПК при ступенчатом сканировании образца в пучке рентгеновских лучей [4]. Точность измерений определялась точностью регистрации углового положения брэгговского пика и в области измерявшихся R уменьшалась от ± 1 м (для $R < 50$ м) до ± 5 м (для $R \approx 100$ м).

Кривые дифракции на двухкристальном дифрактометре измерялись как в интегральном (с широко открытым счетчиком), так и в дифференциальном (со щелью перед счетчиком) режимах. В трехкристальной схеме дифракция измерялась в двух направлениях: вдоль дифракционного вектора и по нормали к нему ($(\theta-2\theta)$ - и θ -моды сканирования соответственно [5]). Использовалась бездисперсионная схема дифракции $(n, -n, n)$ с плоскими Si монохроматором и анализатором 004. Измерения проводились на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в симметричном 004 и асимметричных 224 брэгговских отражениях при скользящих падающем и отраженном лучах.

О характере структуры пористого слоя, размере пор и нанокристаллов кремния, входящих в состав пористого слоя, судили на основе данных, полученных методом ПЭМ с поперечных срезов образцов. Поперечные срезы готовились стандартным способом. Исходные образцы разрезались перпендикулярно поверхности пористого кремния, склеивались пористыми слоями внутрь, утонялись механически и затем травились пучком ионов аргона. Структура образцов исследовалась на электронных микроскопах PHILIPS EM420 с ускоряющим напряжением 100 kV и JEM 2100F с ускоряющим напряжением 200 kV.

3. Экспериментальные результаты

Измерения на ДКД зависимости интегральной интенсивности r_i отражения 004 при сканировании вдоль диаметра пятна ПК показали хорошую однородность по площади в центральной части ($\pm 4 \text{ mm}$) свежеприготовленных образцов ($\delta r_i = \pm 5\%$). Все измерения относятся к этой области пористых слоев. При старении однородность измеряемых характеристик образцов сохранялась.

Рентгеновские измерения пористости показали, что при уменьшении величины пропускаемого тока (при одинаковом пропускаемом заряде) она снижается от 65% для образца № 1 до 56% для образца № 3. Увеличение времени травления при равных токах (образцы № 1 и 5) приводит к существенному росту толщины пористых слоев при незначительной разнице в пористости (табл. 1).

По рентгеновским и электронно-микроскопическим измерениям характер пористости, значения толщин и

Таблица 1. Режимы анодного травления и параметры пористых слоев

Номер образца	Ток, мА	Время травления, min	Толщина, μm	Пористость, %
1	100	1	3.7	65
2	50	2	4.3	60
3	10	10	7.9	56
4	50	10	23.1	64
5	100	10	47.0	68

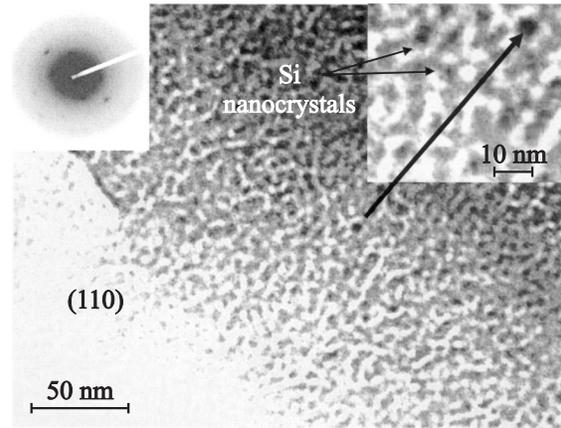


Рис. 1. Электронная микрофотография поперечного среза образца № 1, выдержанного на воздухе в течение 111 дней. На вставках — картина электронной микродифракции от этого участка и увеличенное изображение участка пористого слоя.

пористости слоев были того же порядка, что и приведенные ранее для аналогичных образцов ПК [6].

На рис. 1 представлено изображение пористого слоя образца № 1, полученное методом ПЭМ. Темные пятна на сером фоне аморфной матрицы соответствуют как отдельным нанокристаллам, так и группам нанокристаллов кремния. Светлые участки представляют собой поры. Видно, что пористый слой имеет в основном губчатый характер, направленность в расположении пор мало заметна. Размер пор и отдельных кристаллов — несколько нанометров.

Рентгеновские измерения изгиба и параметров дифракции для всех образцов проводили спустя 1 h после получения ПК, через сутки (24 h), через неделю (168 h), через 1170, 2040, 4100 и 6100 h (8 месяцев). В ряде случаев измерения проводились уже спустя 10 min после проведения анодного травления.

Измерение R показало, что на всех стадиях старения изгиб был однородным (сферическим) и положительным (выпуклым со стороны ПК). Так как толщина пористых слоев была $t_{\text{PSi}} \ll t_{\text{Si}}$, деформацией подложки Si можно пренебречь и рассчитать из измеренных R латеральные (вдоль поверхности образца) напряжения σ в слоях по формуле Стоуни [7]. Зависимость полученных таким образом биаксиальных латеральных напряжений σ от времени старения до 1440 h для образцов №1–5 приводится на рис. 2.

Для всех образцов наблюдается возрастание кривизны с ростом экспозиции на воздухе. Скорость нарастания биаксиальных напряжений сжатия максимальна для наиболее пористых слоев № 1 и 5 и для всех образцов в течение первой недели старения. Максимальные напряжения тонкие слои № 1 и 2 имеют при экспозиции на воздухе $T_{\text{ox}} \approx 1000 \text{ h}$, более толстые слои № 3–5 — при $T_{\text{ox}} \approx 2000 \text{ h}$. При возрастании T_{ox} выше этих значений кривизна начинает уменьшаться. Так, для образца № 4

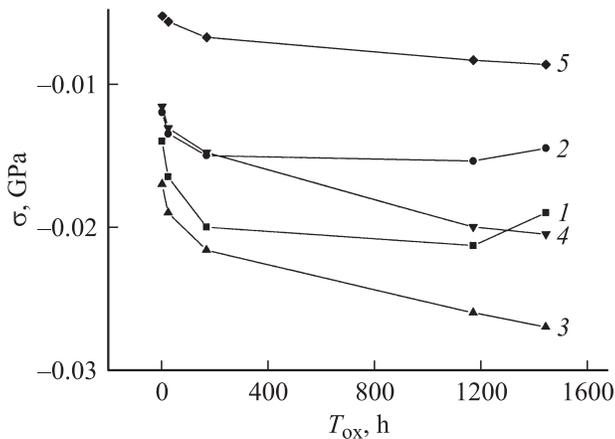


Рис. 2. Зависимость латеральных напряжений σ в ПК от времени старения T_{ox} . Номера кривых соответствуют номерам образцов (табл. 1).

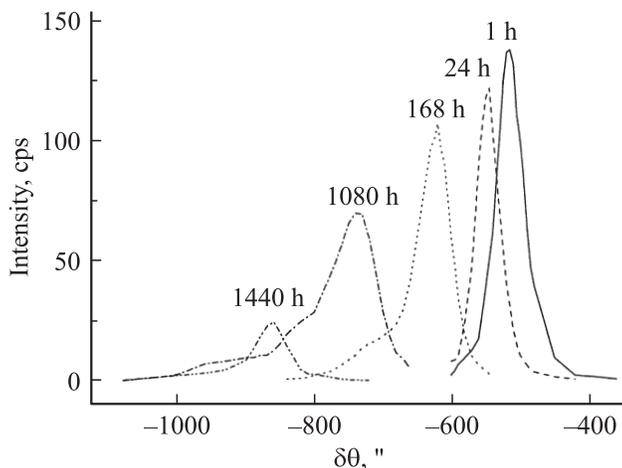


Рис. 3. Смещение пика ПК на кривой $(\theta-2\theta)$ -ТКД при старении (образец № 3).

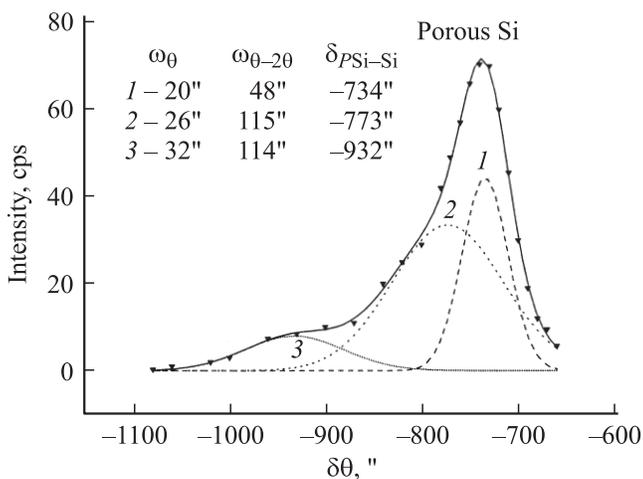


Рис. 4. Кривая $(\theta-2\theta)$ -ТКД от ПК (образец № 3). $T_{ox} = 1080$ h. 1–3 — субпики при аппроксимации по Гауссу экспериментальных измерений.

Таблица 2. Значения полуширин кривых ТКД ω_θ и $\omega_{\theta-2\theta}$ (в секундах дуги) для различных времен старения на воздухе образцов № 1, 3 и 4

Номер образца		1 h	24 h	168 h	1170 h	6100 h
1	ω_θ	15	16	22/32**	200*	—
	$\omega_{\theta-2\theta}$	50	70	102/103**	280*	—
3	ω_θ	11	12	20/28**	20/26/32**	—
	$\omega_{\theta-2\theta}$	36	40	41/122**	48/114/115**	—
4	ω_θ	13	15	18/26/35**	20/27/35**	25/68**
	$\omega_{\theta-2\theta}$	34	47	34/55/77**	56/82/144**	70/195**

* Измерения методом дифференциальной ДКД.

** Значения полуширин для последовательно удаляющихся субпиков ПК при аппроксимации по Гауссу (рис. 4).

значение σ уменьшается от -0.021 GPa ($T_{ox} = 2040$ h) до -0.015 GPa ($T_{ox} = 6100$ h).

Сразу после получения ПК (10 min и более) все двухкристальные кривые отражения как в симметричной (004), так и в асимметричной (224) геометрии Брэгга показывают пик ПК при углах Брэгга, несколько меньших, чем пик от подложки Si под ПК. Угловое отстояние пиков ($\theta_{P_{Si}} - \theta_{Si}$) = $\delta\theta$ увеличивается при возрастании времени старения для всех образцов (рис. 3). При этом скорость дрейфа пика ПК от пика Si уменьшается от $\delta\theta(168 \text{ h})/\delta\theta(1 \text{ h}) = 2$ для образца № 1 до 1.2 для того же временного интервала образца № 3.

Сразу после получения форма пика ПК на кривой ДКД дифракции симметрична, и угловая полуширина на половине максимума интенсивности $\omega_{P_{Si}}$ (далее полуширина) не превышает более чем в 5 раз (образец № 5) полуширину для рефлекса от подложки Si ($\omega_{Si} = 10''$). Отметим, что при наших уровнях $R \geq +10$ m и ширине падающего на образец пучка в плоскости рассеяния $100 \mu\text{m}$ вклад изгиба в измеряемые ω незначителен.

При старении параллельно с уменьшением интегральной интенсивности отражения r_i возрастает $\omega_{P_{Si}}$, и кривая ДКД от ПК становится асимметричной. Эта асимметрия связана с появлением со стороны меньших углов Брэгга для отражения от ПК дополнительной интенсивности. Интегральный характер кривых ДКД и связанное с этим недостаточное разрешение не позволили однозначно интерпретировать причину трансформации формы пика ПК в этом случае.

Вклады в уширение кривой ДКД от пористого слоя анализировались на основе измеренных на трехкристальном дифрактометре $(\theta-2\theta)$ - и θ -кривых отражения, значения полуширин которых для образцов № 1, 3 и 4 приводятся в табл. 2. Кривые $(\theta-2\theta)$ -ТКД повторяют асимметрию пика кривых ДКД от ПК при старении. Лучшее, чем в методе ДКД, разрешение при измерении кривых ТКД ($\approx 15''$) позволило выявить тонкую структуру асимметричной трансформации формы кривых ДКД. На рис. 4 для образца № 3 и времени ста-

рения 1170 h гауссовская подгонка экспериментальных точек дает три субпика, удаленных на $\delta\theta_i = -734, -773$ и $-932''$ от пика подложки (на рис. 4 обозначены 1, 2 и 3 соответственно). В табл. 2 для такой же подгонки и времени старения $T_{\text{ок}} \geq 168$ h приводятся значения полуширин последовательно удаляющихся от пика Si субпиков ПК (в табл. 2 отмечены двумя звездочками). Для всех образцов характерно увеличение полуширины субпиков $\omega_{\theta-2\theta}$ для возрастающих $\delta\theta_i$ (для конкретного рефлекса). Аналогичная тенденция наблюдается и при возрастании $T_{\text{ок}}$.

В то же время кривые θ -ТКД для всех образцов сохраняют симметричную форму, их полуширина в 2–3 раза меньше $\omega_{\theta-2\theta}$ и не превышает $70''$ для всего исследовавшегося интервала времени старения (8 месяцев). В табл. 2 значения ω_{θ} , отмеченные двумя звездочками, относятся к тем же субпикам, что и полуширины $\omega_{\theta-2\theta}$.

Уменьшение кристаллической фракции при старении слоев и недостаточная светосила ТКД не позволили провести измерения кривых $(\theta-2\theta)$ - и θ -ТКД уже для экспозиции на воздухе более недели для тонких слоев № 1 и 2. В этом случае использовался метод дифференциальной ДКД. Полученные таким образом значения отмечены звездочкой в табл. 2.

Для выяснения вопроса о релаксации решетки ПК (получения значений деформации вдоль поверхности $(\delta d/d)_{\parallel}$) измерялись асимметричные (224) кривые ДКД в условиях скользящих падающего и отраженного рентгеновских лучей. На рис. 5 для образца № 3 и времени старения 1 неделя приведены кривые ДКД для симметричного 004 (кривая 1) и двух асимметричных 224 отражений: кривая 2 для скользящего падающего и кривая 3 для скользящего дифрагированного лучей. Измерение полусуммы отстояния пиков пористого слоя и подложки для скользящего падения и для скользящего

Таблица 3. Разница углов дифракции $\delta\theta$ для рефлексов (004) и (224), инклинация $\delta\varphi$ плоскостей (112) в ПК и Si и деформация по нормали $(\delta d/d)_{\perp}$ и вдоль $(\delta d/d)_{\parallel}$ поверхности образцов № 1, 3 и 5

Номер образца		$\delta\theta_{004}, ''$	$\delta\theta_{224}, ''$	$\delta\varphi, ''$	$(\delta d/d)_{\perp}, 10^{-3}$	$(\delta d/d)_{\parallel}, 10^{-5}$
1	1 h	-437	-403	-297	3.1	-1.4
	24 h	-475	-497	-373	3.8	-6.4
	1032 h	-1124	-953	-667	7.1	-20.8
3	1 h	-515	-489	-362	3.7	-2.8
	24 h	-547	-512	-380	3.9	-3.7
	1440 h	-863	-805	-600	6.1	-7.4
5	1 h	-406	-370	-271	2.8	-0.2
	24 h	-435	-415	-305	3.1	-1.5
	168 h	-537	-510	-380	3.8	-4.6
	2040 h	-890	-833	-626	6.3	-11.3

отражения дает разницу углов Брэгга $\delta\theta_{224}$ для ПК и Si под ним. Полуразность углового отстояния рефлексов от Si и ПК для двух геометрий записи кривых дает инклинацию $\delta\varphi$ плоскостей (112) пористого слоя и Si под ним. Используя измеренную в симметричной геометрии 004 деформацию решетки ПК по нормали к поверхности $(\delta d/d)_{\perp}$ и полученные $\delta\theta_{224}$ и $\delta\varphi$, можно вычислить значения деформации вдоль поверхности $(\delta d/d)_{\parallel}$ из совместного решения следующих уравнений согласно [8,9]:

$$\delta\theta_{224} = -[\delta(-d/d)_{\perp} \cos^2 \varphi + \delta(d/d)_{\parallel} \sin^2 \varphi] \operatorname{tg} \theta_{224}, \quad (1)$$

$$\delta\varphi = [(\delta d/d)_{\perp} - (\delta d/d)_{\parallel}] \sin \varphi \cos \varphi, \quad (2)$$

где φ — угол инклинации плоскости 112 к поверхности 001, θ_{224} — угол Брэгга для рефлекса 224. Результаты для образцов № 1, 3 и 5 приводятся в табл. 3.

4. Обсуждение результатов

4.1. Изгиб и макронапряжения в ПК. Измерения кривизны уже спустя 10 min после окончания анодного травления показали у всех образцов положительный знак изгиба, т.е. на пористый слой действуют биаксиальные сжимающие напряжения σ (в параллельной поверхности плоскости). Считается, что причиной напряжений является большая внутренняя поверхность ПК, пассивация которой при анодном травлении водородом приводит к увеличению параметра решетки и, как следствие, возникновению напряжений несоответствия на границе ПК–Si [10]. Частичная релаксация этих напряжений приводит к макроизгибу образцов. Для всех слоев ПК наблюдалось увеличение кривизны при возрастании времени пребывания на воздухе. Из рис. 2 видно, что напряжения растут при увеличении экспозиции ПК на воздухе, причем скорость их роста на начальной стадии старения (первая неделя) максимальна

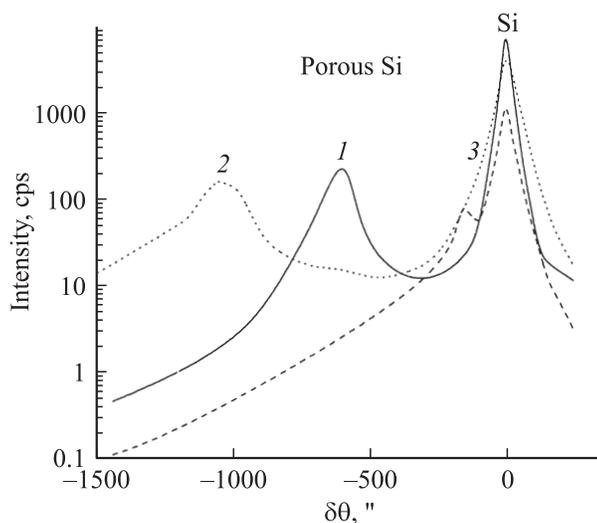


Рис. 5. Кривые ДКД от образца № 3. $T_{\text{ок}} = 168$ h. hkl : 1 — 004, 2 — 224 (скользящее падение рентгеновского луча), 3 — 224 (скользящее отражение).

у наиболее пористого тонкого образца № 1. Возрастание напряжений связывается с постепенной заменой пассивированной поверхности окисным слоем, вводящим больше (в сравнении с пассивацией) напряжения в решетку ПК [11].

Наблюдающееся для образцов № 1 и 2 (для $T_{\text{ок}} > 1000$ h) и № 3–5 (для $T_{\text{ок}} > 2000$ h) уменьшение кривизны (сжимающих латеральных напряжений) образцов свидетельствует о потере микро- и нанокристаллитами ПК на этой стадии старения когерентности между собой и с решеткой Si вплоть до полного разрушения кристаллического скелета ПК (время старения около 0.5 года). Другой причиной уменьшения кривизны может быть изменение упругих характеристик ПК при старении. На последнее указывает также сравнительное поведение деформации $(\delta d/d)_{\perp}$ и радиуса изгиба при старении: в то время как при $T_{\text{ок}} > 1000$ –2000 h деформация продолжает возрастать, кривизна образцов начинает уменьшаться. В [12] этот эффект связывается с существенным уменьшением модуля Юнга (на порядок) и коэффициента Пуассона для ПК в сравнении с монокристаллическим Si. Измерение упругих характеристик ПК представляет сложную задачу как в связи с их постоянной эволюцией при старении, так и из-за необходимости измерения релаксированного параметра решетки слоев и не являлось целью настоящей работы.

4.2. Кривые дифракционного отражения. Пример эволюции дифракционных свойств, характерной для всех пористых слоев, демонстрирует приводимая на рис. 3 серия двухкристалльных кривых качания для образца № 3 в зависимости от времени старения. Форма кривой ДКД постепенно трансформируется от симметричного пика сразу после получения к асимметричному, постепенно разбивающемуся на 2–3 субпика. Скорость такой трансформации максимальна для самого пористого (из тонких) образца № 1. Причина подобного поведения выясняется из сравнения значений полуширин кривых θ - и $(\theta-2\theta)$ -ТКД.

Полуширина ω_{θ} кривой ТКД, которая определяется уровнем микроразориентаций в исследуемой структуре, остается практически постоянной для всех образцов в течение недели и лишь спустя месяц возрастает вдвое. Таким образом, на ранних стадиях старения, когда окисел существенно не разрушает кристаллический каркас ПК, когерентность его кристаллических фрагментов как относительно друг друга, так и относительно подложки сохраняется. Поэтому уширение кривой ДКД определяется в основном нарастанием в слое неоднородных микродилатаций из-за растущего окисла. Эти микродилатации (локальные изменения межплоскостного расстояния) и определяют полуширину кривой $(\theta-2\theta)$ -ТКД, которая отражает постепенный рост на стенках пористой структуры естественного окисла, заменяющего первоначальную пассивацию стенок ПК водородом. Скорость нарастания таких искажений выше у более пористого образца № 1, и степень его деградации при одинаковых временных интервалах выше, чем у менее

пористых образцов. Уже при $T_{\text{ок}} > 1$ недели для образцов № 1 и 2 дифракция от кристаллической фракции ПК настолько слаба, что возможными оказались лишь измерения кривых ДКД в дифференциальном варианте (отмечены звездочкой в табл. 2).

Трансформация дифракционного пика ПК при окислении на воздухе (удаление от пика Si, его постепенное уширение, появление асимметрии) отражает процесс постепенной замены пассивации водородом внутренней поверхности ПК окислом SiO_x , $x \leq 2$ [13]. Так как окисление создает большие напряжения в ПК, чем пассивация, при старении наблюдается дрейф пика ПК в сторону меньших углов дифракции (деформация растет более чем в 2 раза в изучавшемся диапазоне $T_{\text{ок}}$, табл. 3). Появление при старении асимметрии кривых ДКД и $(\theta-2\theta)$ -ТКД свидетельствует о неоднородной деформации в слоях, отражающей разный уровень окисления в направлении от интерфейса к поверхности. Модель пористого слоя, предложенная в [14], пригодна для описания дифракции рентгеновских лучей в ПК при старении. Верхние подслои окисляются более интенсивно в сравнении с расположенными у интерфейса, более деформированы, имеют более высокий уровень микроразориентаций фрагментов кристаллического каркаса. На кривых ДКД и $(\theta-2\theta)$ -ТКД им отвечает субпик с наибольшим $\delta\theta$ (субпик 3 на рис. 4).

В табл. 2 для времени старения образцов № 1, 3 и 4 в течение недели и более приводятся значения $\omega_{\theta-2\theta}$ для нескольких субпиков пористого слоя, а в табл. 3 — отстояния $\delta\theta$ и деформации лишь для самых интенсивных субпиков (субпик 1 на рис. 4).

Известно, что кристаллическая решетка уже свежеработанного ПК (001) испытывает тетрагональную дисторсию [12]. Наши измерения показали для всех образцов уже спустя 10 min после их извлечения из электролита присутствие на дифракционных кривых пика пористого слоя, удаленного (в направлении меньших углов Брэгга) от пика Si под ним на 370–400". Тетрагональная дисторсия решетки ПК положительна и связана с увеличением параметра решетки пористого слоя в сравнении с исходным монокристаллом Si из-за пассивации поверхности пористых слоев водородом. Пассивация приводит к возрастанию сжимающих напряжений в слоях и росту их параметра решетки [10]. В [2] авторы показали, что в 50 μm свежеработанном слое ПК, изолированном от естественного окисления на воздухе, уровень сжимающих напряжений из-за пассивации порядка 0.01 GPa. Эта величина того же порядка, что и измеренная нами для свежеработанных слоев (рис. 2), и можно утверждать, что тетрагональная дисторсия решетки свежеработанного ПК связана с пассивацией внутренней поверхности ПК водородом уже в электролите. Последующая эволюция структуры ПК обусловлена заменой водородного пассивирующего слоя естественным окислением на воздухе при комнатной температуре, причем знак напряжений в ПК при этом не меняется [11].

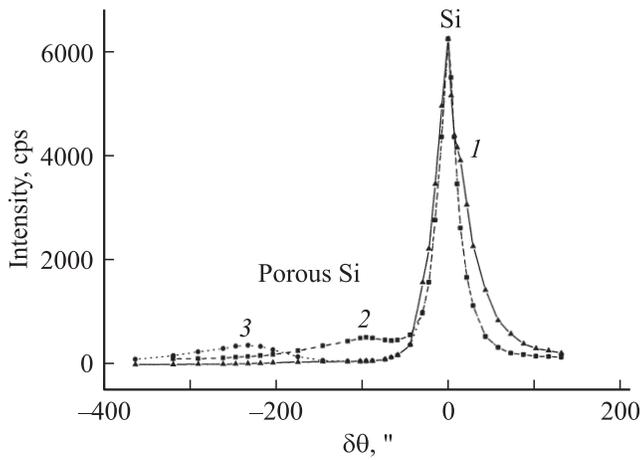


Рис. 6. Кривые ДКД для образца № 4. 1 — отжиг свежеприготовленного ПК в вакууме в режиме $450^\circ\text{C}/1\text{ h}$; 2 — то же, что для кривой 1, спустя время $T_{\text{ок}} = 41\text{ h}$; 3 — то же, что для кривой 1, спустя 136 h.

Чтобы убедиться в том, что деформационное состояние свежеполученного ПК связано с пассивацией его внутренней поверхности водородом, мы провели следующий эксперимент: спустя 5 min после завершения процесса анодирования образец № 4 был помещен в вакуум и отжигался при 450°C в течение 1 h. После охлаждения в течение 0.5 h измерение кривой ДКД показало присутствие лишь дополнительной интенсивности со стороны больших углов от пика подложки (деформация $(\delta d/d)_\perp = -0.14 \cdot 10^{-3}$, рис. 6). Спустя 41 h эта дополнительная интенсивность исчезала и появлялся интенсивный пик при меньшем угле Брэгга, чем для Si ($\delta\theta = -97''$, $(\delta d/d)_\perp = +0.7 \cdot 10^{-3}$). Через 136 h отстояние пиков ПК и Si равнялось уже $\delta\theta = -233''$ при $(\delta d/d)_\perp = +1.6 \cdot 10^{-3}$.

Известно, что при 300 и 400°C происходит десорбция с поверхности ПК молекулярного и атомарного водорода соответственно [15]. Вызванные пассивацией напряжения сжатия снимаются, и в отсутствие кислорода происходит реконструкция внутренней поверхности ПК, приводящая к появлению в ПК напряжений растяжения [16]. На дифракционной кривой это проявляется как исчезновение у свежеполученного образца пика ПК при $\delta\theta \approx -370''$ и появление интенсивности при $\delta\theta > 0$. При контакте с кислородом воздуха происходит достаточно энергичное окисление поверхности ПК, приводящее вновь к напряжениям сжатия в слоях [11] и интенсивному пику от ПК при $\delta\theta < 0$. Процесс окисления ПК (анодное окисление, отжиг в атмосфере O_2) ведет к росту напряжений в нем [13].

Таким образом, мы продемонстрировали рентгеновским способом эволюцию деформаций при удалении водородной пассивации внутренней поверхности пористого слоя при отжиге и на начальных стадиях окисления на воздухе чистой поверхности ПК.

В отличие от эпитаксиального роста, когда материал растущего слоя привносится извне и разница параметров решетки, коэффициентов термического расширения и структуры интерфейса определяет деформационное состояние слоя, при получении ПК часть материала исходной подложки удаляется, и граница Si/ПК является когерентной. Ряд авторов считает, что в ПК отсутствует латеральная деформация $(\delta d/d)_\parallel$ [12,13]. Чтобы получить более полную информацию о деформации слоев, мы использовали известный метод измерения латеральной деформации $(\delta d/d)_\parallel$ путем регистрации кривых ДКД асимметричного отражения 224 для Si в условиях скользящего падающего или отраженного лучей [8,9]. Наши измерения показали, что для всех образцов инклинация плоскостей 112 в ПК и подложке $\delta\varphi$ возрастает при старении, что указывает на нарастание тетрагональной дисторсии. Расчеты по формулам (1) и (2) показывают присутствие для всех образцов слабой деформации сжатия, на два порядка меньшей по абсолютной величине, чем $(\delta d/d)_\perp$ (табл. 3).

Следует отметить, что эти расчеты относятся лишь к микрокристаллической фракции ПК (микрокристаллиты $\text{Si} \geq 1\ \mu\text{m}$), вносящей основной вклад в регистрируемую интенсивность. Согласно модели пористого слоя, предложенной в [14], эта фракция ПК расположена у интерфейса, состоит из крупных микрокристаллитов и в меньшей степени подвержена деформации при окислении. В направлении от интерфейса фрагменты скелета при старении утоньшаются в большей степени и скорость деградации верхнего подслоя ПК возрастает. На кривых $(\theta-2\theta)$ -ТКД это проявляется в виде субпиков, отражающих присутствие в ПК подслоев с разным уровнем окисления.

По истечении некоторого времени старения структура этой части ПК представляет собой нанокристаллические островки Si, окруженные аморфным Si и SiO_2 . Сильное уширение из-за их малого размера и незначительного суммарного объема остающейся кристаллической части ПК делает измерения дифракции от этой части образцов сложной задачей ввиду ограниченной светосилы дифрактометра. Для толстых слоев № 4 и 5 со временем старения 8 месяцев (6100 h) кривая ДКД состоит из двух компонент: более узкого ($\approx 300''$) пика на широкой ($\approx 9000''$) диффузной подставке. Проведенная оценка по формуле Шеррера дает эффективный размер микрокристаллитов в образцах № 4 и 5 — 0.17 и 0.13 μm , нанокристаллитов — 4.4 и 5.0 nm соответственно. Согласно данным ПЭМ, точечные рефлексы на фоне гало от аморфной части ПК (см. микроэлектроннограмму на рис. 1) образуют правильную сетку, соответствующую ориентации (110), хотя сами рефлексы вытянуты в дуги, что свидетельствует о небольшой разориентации нанокристаллитов, входящих в состав ПК.

5. Заключение

Проведено систематическое изучение дифракционных характеристик пористого Si, полученного при разных условиях анодного травления в водном растворе HF. Исследовалось окисление на воздухе при комнатной температуре в интервале от 10 min до 8 месяцев. Все слои показывают присутствие уже в свежеполученных образцах биаксиальных сжимающих напряжений, уровень которых возрастает ~ 2 раза для $T_{\text{ок}} \approx 1000$ h (тонкие образцы) и $T_{\text{ок}} \approx 3000$ h (толстые образцы). Показано, что пассивация внутренней поверхности ПК водородом уже в свежеприготовленных слоях приводит к биаксиальным напряжениям сжатия в них.

Найдено, что микрокристаллическая фракция ПК испытывает деформацию растяжения вдоль нормали к поверхности ($\sim +10^{-3}$) и слабую деформацию сжатия вдоль поверхности интерфейса ($\sim -10^{-5}$). Эволюция формы и параметров кривых дифракции свидетельствует о постепенном утоньшении микрокристаллитов, образующих каркас пористого слоя, потере ими когерентности между собой и с подложкой, нарастании аморфизации слоев. Обнаружена неравномерная скорость окисления по толщине слоев, возрастающая от интерфейса к поверхности. Для $T_{\text{ок}} = 8$ месяцев размер нано- и микрокристаллитов в толстых слоях ~ 5 nm и ~ 0.15 μm соответственно.

Авторы благодарны Р.Н. Кютту за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- [2] Y.-S. Kim, E.C. Zouzounis, Y.-H. Xie. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2287 (2002).
- [3] В.В. Ратников. *ФТТ* **39**, 956 (1997).
- [4] G.A. Rozgonyi, T.J. Ciesielka. *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1053 (1973).
- [5] В.В. Ратников, Р.Н. Кютт, Г.Н. Мосина, М.П. Щеглов. *ФТТ* **41**, 30 (1999).
- [6] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin. *Appl. Phys. Lett.* **46**, 86 (1985).
- [7] G.G. Stoney. *Proc. Roy. Soc. London A* **82**, 172 (1909).
- [8] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография*. Наука, СПб (2002). 274 с.
- [9] W.J. Bartels, W. Nijman. *J. Cryst. Growth* **44**, 518 (1978).
- [10] T. Unagami. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1835 (1997).
- [11] M. Ohring. *The materials science of thin films*. Academic, San Diego (1991). 378 p.
- [12] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J.C. Pfister. *J. Cryst. Growth* **68**, 727 (1984).
- [13] D. Buttard, D. Bellet, G. Dolino. *J. Appl. Phys.* **79**, 8060 (1996).
- [14] F. Kozłowski, W. Lang. *J. Appl. Phys.* **72**, 5401 (1992).
- [15] A. Halimaoui, Y. Campidelli, A. Larre, D. Bensahel. *Phys. Status Solidi B* **190**, 35 (1995).
- [16] H. Noerenberg, G.A. Briggs. *Suf. Sci.* **430**, 154 (1999).