# 06;10;12

# Дальнодействующее геттерирование микродефектов в монокристаллах кремния при формировании на их поверхности слоев пористого кремния и ионном облучении

## © В.А. Перевощиков, В.Д. Скупов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

#### Поступило в Редакцию 12 ноября 1998 г.

Приводятся экспериментальные данные о растворении микродефектов в приповерхностных областях монокристаллов кремния при электрохимическом формировании слоев пористого кремния и последующем облучении ионами аргона. Уменьшение концентрации микродефектов зафиксировано вблизи границы раздела с пористым кремнием и вблизи обратной поверхности образцов.

Цель настоящей работ состояла в исследовании влияния электрохимического формирования и последующего облучения ионами средних энергий структур монокристаллический-пористый кремний (Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub>) на микродефектную структуру по всей толщине подложек. Результаты таких исследований важны для более глубокого понимания физических механизмов процесса образования Si<sub>por</sub> и структурных превращений во всей системе Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub> и имеют принципиальное значение для более полной практической реализации во многом уникальных физикохимических свойств композиций Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub> [1-3].

Эксперименты выполнялись на структурах, сформированных анодной обработкой кристаллов кремния толщиной 360  $\mu$ m марки КДБ-0.001 (001) в растворе HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1:2 (объемных частей v. р.) при плотности анодного тока 10 mA · cm<sup>-2</sup>. Поверхность исходных кристаллов подготавливалась по стандартной технологии [3]. Плотность дислокаций в исходных подложках не превышала 4.1 · 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup>. Толщина слоев Si<sub>por</sub> с пористостью C = 30-33% составляла d = 2; 10 и 20  $\mu$ m. Структуры со стороны слоев Si<sub>por</sub>

50



**Рис. 1.** Профили распределения плотности микродефектов на глубине до (1, 1') и после (2, 2'; 3, 3'; 4, 4') формирования ПК различной толщины; 2, 3, 4 — под слоем ПК; 2', 3', 4' — вблизи обратной стороны образцов.

облучали ионами аргона с энергией 40 keV дозой  $6.25 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Перед измерениями слои пористого кремния удалялись в 15%-ном растворе КОН. Профиль распределения плотности микродефектов по толщине структур регистрировался по картинам селективного химического травления в растворе HF : CrO<sub>3</sub> = 1 : 2 (v. p.) при послойном стравливании образцов со скоростью  $1 \,\mu$ m · min<sup>-1</sup>. При каждом шаге травления средняя плотность микродефектов  $N_{def}$  рассчитывалась по числу ямок травления, зафиксированному не менее чем в 15–18 полях зрения микроскопа Neophot-32 с погрешностью ±8% при доверительной вероятности 0.90.

Экспериментальные профили распределения плотности микродефектов по глубине структур до и после формирования Si<sub>por</sub> различной толщины приведены на рис. 1. Видно, что в результате электрохимической обработки снижение плотности микродефектов происходит как вблизи границы раздела монокристалла со слоем Si<sub>por</sub>, так и вблизи

4\* Письма в ЖТФ, 1999, том 25, вып. 8



**Рис. 2.** Профили распределения относительного изменения плотности микродефектов по глубине облученных структур со стороны ПК различной толщины (кривые *1*, *2*, *3* и *4*) и с обратной стороны образцов (кривые *1'*, *2'*, *3'* и *4'*).

обратной стороны подложек, т.е. проявляется как дальнодействующее геттерирование [4]. Количество растворившихся дефектов и эффективные глубины очищенных от них областей с обеих сторон структур возрастают с увеличением толщины слоя пористого кремния. Влияние ионного облучения иллюстрирует рис. 2, на котором представлены профили распределения относительного изменения плотности дефектов:

$$\delta N_{def} = N_{def}^0 - N_{def}/N_{def}^0,$$

где  $N_{def}^0$ ,  $N_{def}$  — плотности микродефектов до и после облучения. На них отчетливо проявляется, с одной стороны, усиление растворения дефектов при облучении, а с другой — немонотонная зависимость эффективности этого процесса от толщины Si<sub>por</sub>. Вблизи границы раздела Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub> стимулирующее растворение дефектов действие облучения

Письма в ЖТФ, 1999, том 25, вып. 8

заметно снижается при толщинах  $Si_{por}$  более 10  $\mu$ m, а вблизи обратной стороны структур — при 2  $\mu$ m.

Согласно [3-5], образование переходной области в структурах Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub> и растворение микродефектов в бездислокационном кремнии обусловлены взаимодействием с компонентами исходного примеснодефектного состава неравновесных вакансий, возникающих вблизи реакционной поверхности при локальном растворении Sim во время формирования Sipor и последующем облучении. Источниками вакансий могут быть и примесные атмосферы, окружающие микродефекты и выводимые из равновесия действием знакопеременных механических напряжений упругих волн, генерируемых в зонах протекания электрохимических реакций и торможения внедряемых ионов [4]. Возникновение вакансий при формировании Sipor естественно связать с наличием на растворяемой поверхности Si<sub>m</sub> локальных активных центров, на которых протекают электрохимические реакции, прежде всего образования SiF2 и восстановление из него Si. Пусть U<sub>act.c.</sub> — энергия активного центра, близкая к суммарной энергии активации образования Si<sub>por</sub>, а T<sub>act.c.</sub> — локальная температура кристаллической решетки в месте образования активного центра, определяемая как  $T_{\text{act.c.}} = \frac{U_{\text{act.c.}}}{k}$  (k — постоянная Больцмана), тогда величина вакансионного потока определяется выражением:

$$I_{\nu} = \pi n_0 c \nu_0 \exp\left(-\frac{U_{\text{act.c.}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{f\nu}^s}{kT_{\text{act.c.}}}\right).$$

Здесь  $n_0$  — плотность атомов Si на реакционной поверхности (ретикулярная плотность); c — объемная пористость Si<sub>por</sub>;  $\nu_0$  — дебаевская частота;  $E_{f\nu}^s$  — энергия образования вакансий вблизи поверхности, которая почти в 2.5 раза меньше, чем в объеме кристалла [6]. Приняв  $n_0 \approx 1.4 \cdot 10^{15} \, {\rm cm}^{-2}$ ,  $c \approx 0.3$ ,  $\nu_0 \approx 10^{13} \, {\rm s}^{-1}$ ,  $U_{\rm act.c.} \approx 0.041 \, {\rm eV}$  [1] и  $E_{f\nu}^s \approx 1 \, {\rm eV}$ , получим  $I_{\nu} \approx 6.4 \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-2} \cdot {\rm s}^{-1}$ . Уменьшение плотности дефектов вблизи обратной стороны структур, как и в случае ионного облучения [3], — результат действия упругих волн [5,7]. Амплитуду упругих волн с периодом колебаний  $\tau$ , распространяющихся в кристалле на расстояниях от границы раздела Si<sub>m</sub>-Si<sub>por</sub>, удовлетворяющих условию  $z > (2\pi I_{\nu} \tau)^{-\frac{1}{2}}$ , можно оценить из соотношения [4,6]:

$$P = \frac{4G\varepsilon a}{\alpha} (2\pi I_{\nu}\tau)^{\frac{1}{2}},$$

где  $\varepsilon$  — деформация решетки при возникновении вакансий;  $\alpha$  — координационное число;  $a \approx (\alpha \Omega)^{\frac{1}{3}}$  — эффективный радиус источника

Письма в ЖТФ, 1999, том 25, вып. 8

упругих волн (Ω — атомный объем); G — модуль сдвига. Положив  $au = 
u_0^{-1} \exp(\frac{E_{m\nu}}{kT}),$  где  $E_{m\nu}$  — энергия миграции вакансий, и используя известные численные значения параметров для Si  $\varepsilon = 0.2, \alpha = 4$  и  $E_{m\nu} = 0.33 \, {\rm eV}$ , для амплитуды волн на обратной стороне структур имеем  $P \approx 4.3$  MPa. Волны с такой амплитудой инициируют растворение микродефектов, создавая неравновесные вакансии при возбуждении примесных атмосфер и поверхностных источников [4,6]. В процессе растворения микродефектов участвуют не только генерируемые внедряемыми ионами вакансии и волны, но и возникающие в результате распада вакансионных комплексов, присутствующих в монокристаллических областях слоев Sipor. О том, что такие комплексы возникают при электрохимической обработке и затем частично "отжигаются" при облучении, свидетельствуют данные по изменению показателя преломления слоев Sipor, измерявшегося на эллипсометре ЛЭФ-601  $(\lambda = 0.63 \,\mu{
m m})$ . На исходных структурах среднее по поверхности  ${
m Si}_{por}$  значение показателя преломления составляло 2.435  $\pm$  0.004, а после облучения — 2.709 ± 0.001, т.е. плотность пористого слоя увеличилась [8]. С возрастанием толщины Sipor повышается роль стоков для точечных дефектов и демпфирующего влияния пор на процесс распространения упругих волн [8], а следовательно снижается эффективность дальнодействующего геттерирования (рис. 2).

### Список литературы

- [1] Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. // Зарубежная электронная техника. 1978. № 15. С. 3–47.
- [2] Canham L.T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1046.
- [3] Куликов А.В., Перевощиков В.А., Скупов В.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 1997.
   Т. 23. В. 13. С. 27–31.
- [4] Павлов П.В., Семин Ю.А., Скупов В.Д. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. С. 503-507.
- [5] Перевощиков В.А., Скупов В.Д., Шенгуров В.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 4. С. 44–46.
- [6] Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.: Наука, 1983. 280 с.
- [7] Горшков О.Н., Перевощиков В.А., Скупов В.Д. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 7. С. 155–157.
- [8] Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. М.: Энергоиздат, 1982. 216 с.

Письма в ЖТФ, 1999, том 25, вып. 8