

05;06

Квазиодномерное распределение макропор при анодном травлении одноосно напряженной пластины кремния

© В.И. Емельянов, К.И. Еремин, В.В. Старков, Е.Ю. Гаврилин

Международный лазерный центр, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, Черноголовка

Поступило в Редакцию 17 сентября 2002 г.

Экспериментально обнаружен постепенный переход от квазигексагонального к квазиодномерному порядку в расположении протравленных макропор на поверхности (100) пластины Si, подвергнутой неоднородной деформации изгиба. Дано теоретическое описание этого эффекта в рамках дефектно-деформационного (ДД) механизма образования упорядоченных ансамблей затравочных пор при травлении полупроводников и металлов.

1. Образование ансамблей макро- и нанопор в полупроводниках и металлах с использованием электрохимического травления стало в последние годы предметом интенсивных исследований. Это объясняется практически важными применениями макропористого Si в такой новой технологии, как фотонные кристаллы [1–3], в солнечных батареях [4], сенсорах [5,6], технологии SON (silicon on nothing) [7], а также использованием нанопористого Si для генерации люминесценции в видимом диапазоне [8,9], генерации второй оптической гармоники [10] и в других применениях.

В работе [11] нами был развит новый универсальный ДД-механизм спонтанного образования затравочного ансамбля макропор на поверхности полупроводников и металлов, а также экспериментально обнаружен предсказываемый им скрытый квазигексагональный порядок в расположении пор на травимой поверхности Si, который до сих пор считался случайным. В настоящей работе экспериментально установлено, что неоднородная одноосная деформация сжатия по мере ее увеличения вызывает в Si постепенный переход от квазигексагонального к квазиодномерному распределению пор, что объясняется ДД-механизмом.

2. ДД-механизм [11] основан на представлении о генерации в приповерхностном слое травимого кристалла точечных дефектов (междоузлий и вакансий) на начальной — нуклеационной стадии травления и их последующей самоорганизации за счет латеральных (вдоль поверхности) потоков междоузлий, индуцированных самосогласованной, дефектно-индуцированной деформацией. Такая ДД-неустойчивость приводит к нарастанию во времени решетки модуляции рельефа поверхности со скоплениями междоузлий в выступах рельефа [12]. Вакансии, генерируемые в процессе травления, собираются во впадинах поверхностного рельефа, образуя поверхностную решетку концентрации вакансий $n_v(\mathbf{r}) = A \exp[i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t] + \text{к.с.}$, где \mathbf{q} — вектор решетки, \mathbf{r} — координата поверхности [11,12].

Инкремент нарастания ДД решетки на изотропной поверхности имеет вид [11,12]:

$$\lambda_q = -D_i q^2 [1 - q^2 A / (B + C q^3)], \quad (1)$$

где D_i — коэффициент диффузии междоузлий, A , B и C — положительные константы, зависящие от параметров среды и режима травления. Значение $q = q_m$, при котором достигается максимум инкремента, определяет период ДД-решетки $d = 2\pi/q_m$. Выделение направления вектора \mathbf{q} поверхностной ДД-решетки на изотропной поверхности происходит в результате спонтанного нарушения симметрии ДД-системы. Можно ожидать, что благодаря нелинейным парным взаимодействиям ДД-решеток друг с другом [12] генерируется суперпозиция трех поверхностных ДД решеток с волновыми векторами, образующими на поверхности правильный треугольник, т.е. гексагональная ДД-структура [11]. Нелинейный компьютерный анализ [13] пленочной ДД-модели [14] действительно показывает, что на изотропной поверхности в результате ДД-неустойчивости образуется стационарная гексагональная периодическая ДД-структура. Скопления вакансий при этом образуют гексагональную ячеистую поверхностную структуру нуклеационных центров, по которым и идет затем глубокое анодное травление пор на второй стадии травления [11].

3. Если к травимому образцу приложено внешнее одноосное сжимающее напряжение, то, благодаря уменьшению активационной энергии диффузии междоузлий в Si при сжатии [15], коэффициент диффузии вдоль направления внешнего напряжения возрастает, а в перпендикулярном

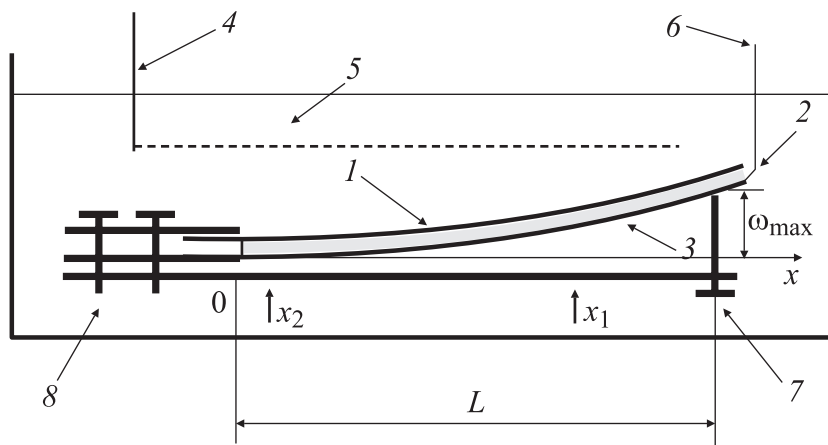


Рис. 1. Схема эксперимента по травлению неоднородно одноосно деформированной пластины (100) Si: 1 — пластина Si; 2 — слой жидкой эвтектики In-Ga (анод); 3 — слой силиконовой резины для изоляции нижней части образца от травителя; 4 — катод; 5 — травитель; 6 — анод; 7 — винт; 8 — зажим. Ось x совпадает с одним из направлений [100], начало отсчета $x = 0$ совпадает с зажимом, x_1 и x_2 — координаты областей, изображенных на рис. 2, *a* и 3, *a* соответственно.

направлении убывает. Таким образом, исходная изотропия диффузии междуузлий нарушается и в формуле (1) следует произвести замену $D_i \rightarrow D_i(\theta)$, где θ — угол между вектором решетки \mathbf{q} и направлением оси сжатия. При этом максимальный инкремент имеет ДД решетка с волновым вектором \mathbf{q} вдоль направления сжатия $\theta = 0^\circ$, т.е. при одноосной деформации возникает тенденция к образованию одномерной ДД-решетки (одномерных рядов пор).

4. Для исследования влияния деформации на симметрию ансамбля пор производилось травление поверхности (100) изогнутой пластины p -Si (рис. 1) с сопротивлением $6\Omega \cdot \text{cm}$ в электрохимической ячейке из тефлона при постоянной плотности тока $J = 5 \text{ mA/cm}^2$. Пластина травилась при комнатной температуре в растворе HF:DMF (1:9) в течение 60 min. Травимая поверхность пластины была неоднородно одноосно сжата вдоль направления изгиба. На рис. 2, *a* и 3, *a* представлены SEM снимки двух центральных областей поверхности пластины после травления с координатами $x_1 = 50 \text{ mm}$ и $x_2 = 5 \text{ mm}$ (рис. 1),

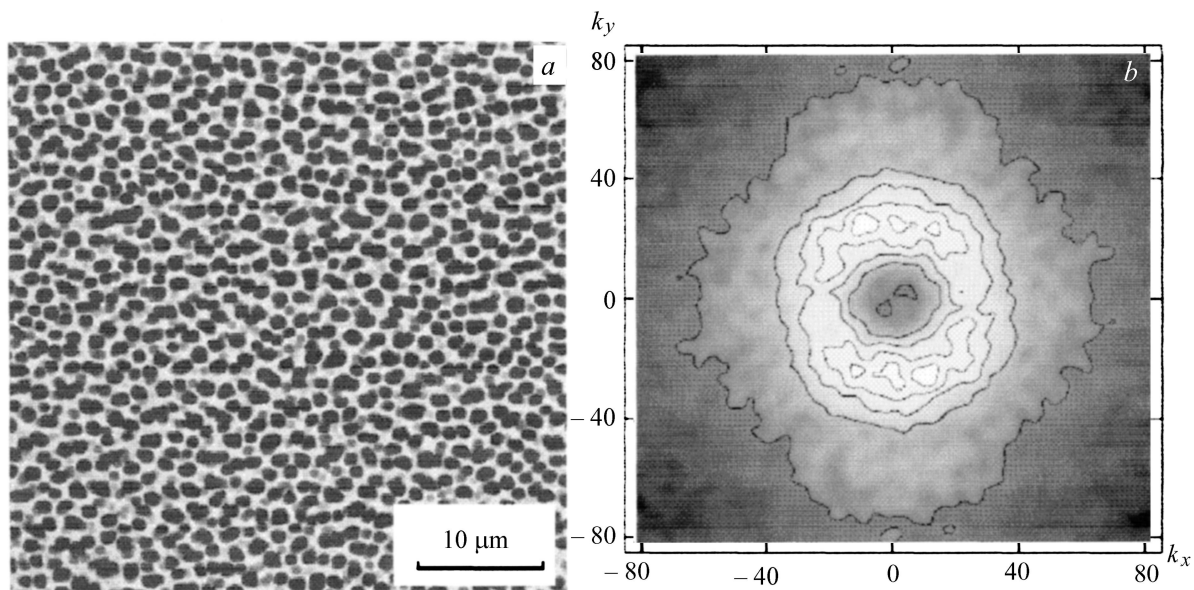


Рис. 2. SEM изображение относительно слабо деформированной области поверхности Si (напряжение $\sigma_1 = 47$ МПа) после травления (a) и его 2D фурье-спектр (b). Одноосное сжимающее напряжение направлено вертикально. k_x , k_y — безразмерные волновые числа. Реальные волновые числа: $q_x = 2\pi k_x/L_x$, $q_y = 2\pi k_y/L_y$, где $L_x = 43 \mu\text{m}$, $L_y = 43 \mu\text{m}$ — реальные размеры сканированного участка поверхности. Более яркие области соответствуют большим значениям $|F(k_x, k_y)|$.

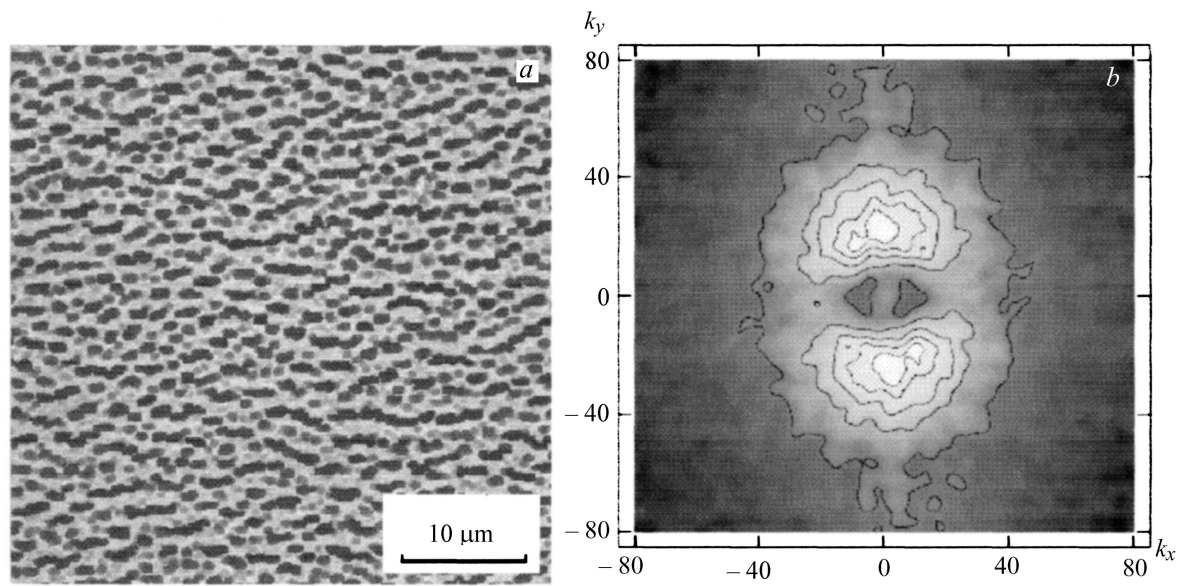


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для области относительно сильной деформации (напряжение $\sigma_2 = 127$ МПа).

находящихся соответственно под напряжениями сжатия $\sigma_1 = 47$ МПа (рис. 2, *a*) и $\sigma_2 = 127$ МПа (рис. 3, *a*). Напряжение на травимой поверхности образца как функция расстояния от зажима x оценивалось по формуле для изгиба тонких пластин [16]: $\sigma(x) = \frac{3Eh\omega_{\max}(x-L)}{2(1-\nu^2)L^3}$, где $E = 1.2 \cdot 10^{12}$ эрг/см³ — модуль Юнга, $\nu \approx 0.3$ — коэффициент Пуассона, $L = 7.7$ см — длина пластины, $h = 4.6 \cdot 10^{-2}$ см — толщина пластины, $\omega_{\max} = 0.9$ см — смещение конца пластины при изгибе.

Для получения дополнительной информации нами проводилось двумерное фурье-преобразование SEM снимков, приведенных на рис. 2, *a* и 3, *a*. Сглаженные амплитудные части этих фурье-спектров $|F(k_x, k_y)|$ представлены соответственно на рис. 2, *b* и 3, *b*. Наиболее интересной особенностью 2D фурье-спектра относительно слабо деформированной области поверхности (рис. 2, *b*) является наличие трех пар интенсивных максимумов. Каждая пара лежит на диаметрах, проходящих через центр эллиптического кольца. Диаметр центральной пары ориентирован вдоль направления сжатия, диаметры двух боковых пар повернуты относительно центрального на некоторый угол по часовой стрелке и против нее. Каждая такая пара максимумов соответствует решетке локальной поверхностной яркости снимка, т. е. решетке пор. Таким образом, в области слабой деформации распределение пор на поверхности образовано тремя решетками пор с приблизительно равными по модулю волновыми векторами \mathbf{q} , направленными под определенными углами друг к другу, что соответствует наличию скрытого дальнего квазигексагонального порядка в расположении пор. Такая картина объясняется тем, что одноосное сжимающее напряжение, увеличивая коэффициент диффузии междоузлий вдоль своего направления, „захватывает“ центральную ДД-решетку, ориентируя вектор решетки вдоль этого направления, и делает ее наиболее интенсивной. Напротив, возникающее растягивающее напряжение, перпендикулярное сжимающему, вызывает „отталкивание“ векторов боковых ДД-решеток от своего направления в сторону оси сжатия. В области с относительно сильным сжатием отталкивание векторов боковых решеток от оси растягивающего напряжения становится настолько сильным, что приводит к слиянию максимумов центральной пары с максимумами боковых пар. В результате этого в фурье-спектре остается только одна пара относительно широких максимумов (рис. 3, *b*), чему соответствует структура квазипериодических рядов пор (рис. 3, *a*).

