

УДК 621.315.592:546.28

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Хрипко С.Л.

Большой интерес для многих исследователей представляет структура слоев пористого кремния [1-3]. Наиболее точные результаты дают исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

Известно, что несовершенства в кристаллах вызывают вокруг себя поле искажений. Такие поля в электронном просвечивающем микроскопе приводят к локальным изменениям дифракционного контраста при прохождении электронного пучка. Знание поля искажений позволяет предсказать контраст, и наоборот, по характеру контраста можно определить тип наблюдаемых дефектов. Поэтому были проведены исследования по выявлению природы дефектов, которые получали анодным травлением в растворе плавиковой кислоты. Если верно предположение, что исследуемые дефекты представляют собой поры, то они должны иметь вакансионную природу.

В зависимости от метода наблюдения контуры изображений дефекта могут исчезать, поэтому был применен метод дефокусировки [4]. Этим методом удается выявить поры диаметром до 10 нм [5].

Исследование образцов с пористой поверхностью проводили на кремниевых структурах с эпитаксиальным слоем n-типа, диаметром 76 мм и ориентацией (111). Толщина эпитаксиального слоя, измеренная методом сферического шлифа, составила 32-35 мкм. Удельное электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом, его величина составила 20 Ом\*см.

На лицевой стороне пластины выполнялось анодное травление в растворе плавиковой кислоты. Созданный слой пористого кремния толщиной 1-5 мкм имел плотность 1,4-1,9 г/см<sup>3</sup>.

Для изучения структуры образца на просвечивающем электронном микроскопе необходимо было уменьшить его толщину, т.к. толщина просвечивающей области в электронном микроскопе с  $U=100$  kV

должна находиться в пределах  $800-1000 \overset{0}{\text{Å}}$ . С этой целью пластины помещали в установку химико-динамического травления и закрепляли в специальном фторопластовом держателе. Травление пластины происходило с тыльной стороны.

Раствор приготавливался из смеси плавиковой и азотной кислот в соотношении 1:8.

Процесс травления считался окончанным, когда область травления становилась желто-красного цвета, т.е. образовывалось отверстие. Остановка травления осуществлялась заливкой в стакан ледяной уксусной кислоты и последующей промывкой дистиллированной водой, после чего образец снимался с фторопластовой шайбы и промывался в толуоле.

Области образца, расположенные рядом с вытравленным отверстием, имели необходимую толщину, равную  $200-600 \overset{0}{\text{Å}}$ .

При исследовании дефектов выявлено, что они распределены неравномерно и имеют черно-белый контраст изображения и круглую форму (рис.1). Причем этот контраст они дают в чисто динамических условиях когда  $S=0$  при  $\vec{g}=[220]$  и  $\vec{g}=[422]$ , подобно малым дислокационным петлям. Однако относительно малые размеры не позволяют определить их тип (рис.2).

Так как форма фигур контраста неопределенна для выявления кристаллографической природы дефектов решетки был применен метод внутреннего - внешнего контраста, описанный в работе [6].

Используя методику, изложенную в работе [7] и полученные результаты исследований, был определен вектор Бюргерса  $\vec{b}$ . Все возможные варианты сочетаний значений семейства отражающих плоскостей при  $\vec{g}=[220]$  и  $\vec{g}=[422]$ , и значений вектора Бюргерса  $\vec{b}=1/2[100]$ ,  $\vec{b}=1/3[111]$  и  $\vec{b}=1/2[110]$  присущи

малым дислокационным петлям. Поэтому наблюдаемые дефекты можно рассматривать как малые дислокационные петли с вектором Бюргерса  $\vec{b} = 1/2[100]$  и  $\vec{b} = 1/2[110]$ .

Анализ черно-белого контраста изображения дефектов на фотографиях показал, что линия нулевого контраста прямая, а области черного и белого поля приблизительно одинаковы (рис.2). Исходя из полученных фотоснимков и результатов определения вектора Бюргерса  $\vec{b}$ , можно сказать, что фигуры изображения дефекта соответствуют условию  $|\vec{n} \times \vec{b}| > 0$ . Для малых упруго напряженных центров сферической симметрии, чтобы определить природу петли, необходимо определить знак произведения  $|\vec{g} \times \vec{l}|$  на изображениях и найти глубину залегания дефекта.

Для определения плоскости залегания пор был применен метод, описанный в работе [8]. Для описания черно-белого контраста изображения вводится вектор  $\vec{l}$ , определяемый как направление от центра черной области к центру белой области изображения позитива. Направление вектора  $\vec{l}$ , характеризующего изменение контраста изображения с черного на белый, параллельно проекции вектора Бюргерса  $\vec{b}$  на плоскость изображения в случае чисто краевой петли, для которой вектор дифракции  $\vec{g}$  также параллелен проекции вектора Бюргерса  $\vec{b}$ . В других же случаях направление вектора  $\vec{l}$  не параллельно направлению вектора Бюргерса  $\vec{b}$  и нормали  $\vec{n}$  к плоскости петли. Исследование зависимости угла  $\varphi_l$  между вектором дифракции  $\vec{g}$  и вектором  $\vec{l}$ , как функции направлений  $\vec{n}$  и  $\vec{b}$ , описанной в работе [9], позволило определить предполагаемые плоскости залегания  $\{111\}$  и  $\{100\}$ , что соответствует малым дислокационным петлям вакансионного типа, то есть порам.

Был определен диаметр пор, который составил  $40-210 \text{ \AA}^0$  в зависимости от условий анодной обработки. Количество пор при подсчете на фотоснимках находилось в пределах  $4 \cdot 10^8 - 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Заметим, что при этом размер пор возрастает с увеличением плотности тока, времени анодной обработки и толщины пленки пористого кремния. Количество пор максимально при их диаметре, равном  $40-80 \text{ \AA}^0$ . Из этого следует, что дальнейшее увеличение диаметра пор происходит не только за счет растворения кремния на стенках пор, но и за счет вторичного эффекта объединения мелких, близко расположенных пор.

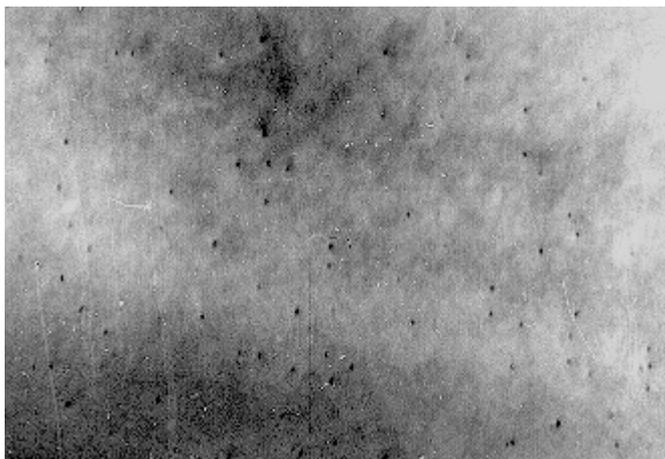
Для изучения структуры пористого кремния были проведены исследования электронограмм поверхности с различными объемными плотностями пористого кремния. На рис.3а представлена электронограмма от образца с порами диаметром  $80 \text{ \AA}^0$ . Анализ электронограммы показал, что система рефлексов имеет видоизмененную форму по сравнению с электронограммой образца без пор (рис.3б.).

Из анализа электронограмм образцов с пористой структурой видно, что образцы имеют дополнительные рефлексы, которые соответствуют включениям аморфной фазы. При увеличении плотности тока анодной обработки от  $5,0$  до  $30,0 \text{ мА/см}^2$  доля аморфной фазы увеличивается. Анализ электронограмм поверхности с различными объемными плотностями пористого кремния показал, что рефлексы, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям, не исчезают, а линии Кикучи, характерные для монокристаллического кремния, также имеют место (рис.4).

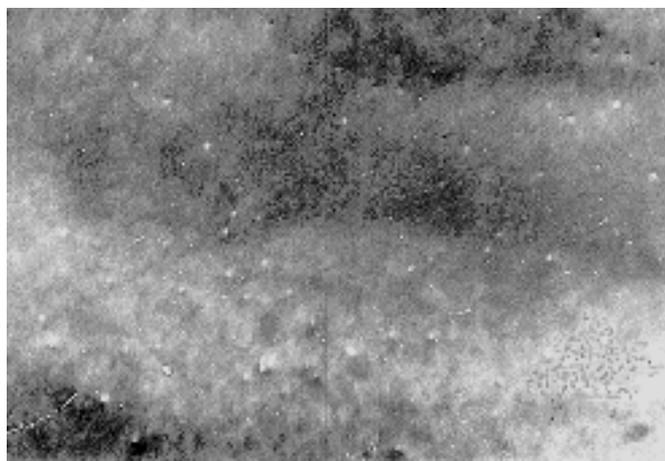
В результате исследований можно сделать выводы:

На основании проведенных исследований было установлено, что несовершенства, образующиеся при анодном травлении в растворе плавиковой кислоты, являются дефектами вакансионного типа.

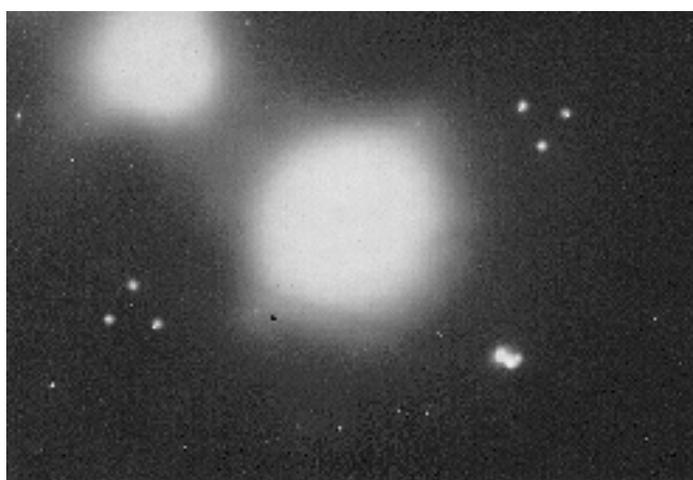
1. Наблюдаемые дефекты малых размеров можно рассматривать как малые дислокационные петли с вектором Бюргерса  $\vec{b} = 1/2[100]$  и  $\vec{b} = 1/2[110]$ .
2. Был определен диаметр пор, который составил  $40-210 \text{ \AA}^0$  в зависимости от условий анодной обработки. Количество пор при подсчете на фотоснимках находилось в пределах  $4 \cdot 10^8 - 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .
3. Анализ электронограмм образцов с пористой структурой показал, что рефлексы, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям не исчезают, а возникают включения аморфной фазы. Доля аморфной фазы увеличивается с ростом плотности тока анодной обработки от  $5,0$  до  $30,0 \text{ мА/см}^2$ .



**Рис.1.** Просвечивающая электронная микроскопия слоев пористого кремния. Плотность анодного тока  $15 \text{ mA/cm}^2$ . Время травления 5 мин. Ускоряющее напряжение 100 кэВ. Кинематические условия.



**Рис.2.** Просвечивающая электронная микроскопия слоев пористого кремния. Плотность анодного тока  $15 \text{ mA/cm}^2$ . Время травления 5 мин. Ускоряющее напряжение 100 кэВ. С добавлением 30%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в электролит.

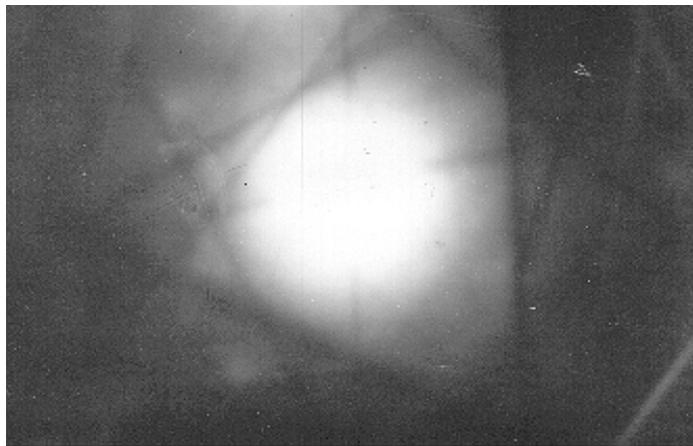


**а)** пористый кремний



б) кремний без пористого слоя

**Рис.3.** Просвечивающая электронная микроскопия (режим микродифракции).



**Рис.4.** Просвечивающая электронная микроскопия слоев пористого кремния.  
Плотность анодного тока  $15 \text{ mA/cm}^2$ .

Время травления 5 мин. Ускоряющее напряжение 100 кэВ, электронограмма при  $S \approx 0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T.Unagami. Formation mechanism of porous silicon layers in hydrofluoric acid solution// J.Electrochem.Soc., –1980. –Vol.127, N2, –P.476-483.
2. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Пористый кремний в полупроводниковой электронике// Зарубежная электронная техника. –1978. –№15(185). –С.3-48.
3. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon morphologies and formation mechanism// Sensor and Actuators. Ser.A. –1990. V.23. Iss.1-3. –P.825-829.
4. Ruhle M. In: Proc. Intern. Conf. On radiation-induced voids in metals, Albany, 1971, eds. J.W. Corbett and L.C. Ianiello (U.S.A.E.C., 1972). –P.255-263.
5. Wilkens M. Studies of point defect clusters by transmission electron Microscopy, in vacancies and interstitials in metals, eds. Seeger et al. (north-Holland, Amsterdam, 1970) –p.485-491.
6. T.J. Magee, R.H. Morris and C.D. Melvin, Phys. Stat. Sol. (a). 13 (1972).
7. Wilkens M., Foll H. Black-white vector  $\vec{l}$  at small dislocation loops// Phys.stat.sol. (a). –1978. –N49. – P.555-563.
8. Ohr S.M. Directions of the black-white contacts of dislocation loops// Phys.stat.sol. (a). –1976. –N38. – P.553-557.
9. Katerbau K.H. The contrast of dynamical images of small lattice defects in the electron microscope// Phys. stat. sol. (a). –1976. –N38. –P.463-475.