

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ АДСОРБЦИОННО-ДИФРАКЦИОННОЙ ПОРОМЕТРИИ В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН 0,071 – 0,194 НМ К ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕВЫМ СТРУКТУРАМ

В.А. Балин<sup>1</sup>, А.А. Ломов<sup>1</sup>, А.Л. Васильев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технологический институт РАН, Нахимовский проспект, 36/1, Москва, Россия;

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,

Ленинский просп. 59, Москва, Россия.

E-mail: vasily.balin@gmail.com

Перспективы развития фотонной оптики связывают с появлением материалов с новыми свойствами, у которых диэлектрическая проницаемость меняется с периодом, близким к длине волны излучения. Аналогом таких структур являются пористые слои, формируемые на полупроводниковых подложках. В настоящее время наибольший интерес связан с пористым кремнием (ПК) из-за его совместимости с кремниевой технологией.

Среди способов получения ПК выделяется электрохимическое травление (ЭХТ) в режиме анодирования. Популярность этого способа формирования пор и кристаллитов кроме дешевизны связана с возможностью формирования больших по площади пористых слоёв и с легкостью управления целым рядом свойств ПК в одном процессе путем изменения величины и формы анодного тока [1, 2]. В дальнейшем поры могут быть заполнены другим полупроводниковым материалом для получения низкоразмерных гетероструктур [3,4].

Важнейшей характеристикой ПК, определяющей большинство его физических параметров, является величина пористости

$$P = \frac{V_P}{V} \quad (1)$$

где  $V_P$  – суммарный объем пор в структуре с объемом  $V$ . В модели присутствия в слое только кремниевых кристаллитов и пор пористость может быть выражена как  $P = 1 - v_{ПК}$ , где

$$v_{ПК} = \frac{\rho_{ПК}}{\rho_{Si}} \quad (2)$$

- относительная плотность пористого слоя. С учетом особенностей ПК (окружение кристаллитов кремния аморфными окисными слоями, свободными радикалами, адсорбцией влаги и т.п.) средняя плотность кристаллитов может отличаться от  $\rho_{Si}$ . Большое значение для описания пористых структур имеет распределение величины пористости  $P(z)$  и типа пор по толщине слоев.

В случае толстых пленок пористость может быть измерена гравиметрическим методом. Размер пор и их форма изучаются методами электронной микроскопии, изотермического поглощения газа, эллипсометрией, комбинационным рассеянием света, термoporометрией и т.д. Для определения плотности  $v_{ПК}$  или пористости  $P$  слоев ПК при помощи рентгеновских лучей обычно используют величину критического угла полного внешнего отражения (ПВО)  $\theta_c$ , за кото-

рую принимают значение в середине первого «скачка» интенсивности на кривых рефлектометрии. Однако, для адекватного использования этой методики необходимо, чтобы «скачки» интенсивности были резкими, что невозможно для изогнутых образцов, и чтобы шероховатость подложки  $h$  не превышала критической величины  $h_c$  [5]:

$$h_c = \frac{\lambda}{8 \sqrt{|\chi_{r0}|}} \quad (3)$$

где  $\lambda$  - длина волны используемого излучения,  $\chi_{r0}$  - нулевая Фурье-компонента поляризуемости образца. Поскольку  $\chi_{r0} \sim \lambda^2$ , то можно ожидать, что форма кривых ПВО не будет изменяться в зависимости от длины волны на подложках с шероховатостями меньше  $h_c$ . В частности, для объемного кремния из (3) получаем допустимую максимальную величину  $h_c \approx 5$  нм. Может показаться, без учета морфологии пор, что для пористых структур высота шероховатости может быть больше.

Пористые слои кремния, как и других полупроводниковых подложек, представляют собой 3D- локально неоднородные по плотности материалы с шероховатой поверхностью. Искажения только поверхности (без учета пор), ее шероховатость, как в латеральном, так и в нормальном к поверхности направлении сильно зависит от способа формирования пористой структуры. Величина шероховатости может меняться от единиц до десятков нанометров [6]. Сами же поры простираются на глубину всей структуры.

Также возможно дополнительное растравливание верхнего приповерхностного слоя в случае большого времени травления, что, делает результаты порометрии методом ПВО завышенными по сравнению со средней по глубине слоя пористостью. Поэтому определение пористости ПК методом ПВО, как правило, требует дальнейшей теоретической обработки.

Существует [7] также адсорбционный метод рентгеновской порометрии, когда значение плотности ПК определяется по поглощению рентгеновского излучения при прохождении через слой вещества:

$$\rho_{ПК} = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} \cdot \frac{t}{\cos \varphi}} \quad (4)$$

где  $I_0$  и  $I$  - падающая и прошедшая интенсивности рентгеновского излучения,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si}$  - массовый коэффициент поглощения РЛ кремнием,  $\varphi$  - угол между нормалью к поверхности образца и падающим пучком РЛ.

Поскольку речь идёт о слоях ПК на подложке, для применения этого метода необходимы априорные данные о толщине слоя  $t$ , что означает либо разрушение образца, либо привлечение дополнительных результатов экспериментов.

Настоящая работа посвящена определению величин пористости однослойных и многослойных пористых структур кремния методом ПВО с использова-

нием методов кривых дифракционного отражения (КДО) и абсорбции в спектральном диапазоне 0.07-0.19 нм. Для контроля толщины и особенностей структуры использована растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Эксперименты выполнялись на образцах ПК, полученных методом ЭХТ на подложках Si(111) (Sb)  $n^+$ -типа проводимости ( $\rho \approx 0.01$  Ом см). Исследовались как исходные подложки, так и слои ПК. Однослойные слои ПК (образцы О-ПК-1 и О-ПК-2) формировались в растворе  $C_2H_5OH: HF(49\%) = 1:1$  при постоянном токе и времени  $50 \text{ mA/cm}^2$  и 1 мин соответственно. При анодировании образца О-ПК-2 в электролит добавлялся йод. Многослойные структуры М-ПК-1 и М-ПК-2 были сформированы при периодическом изменении тока и времени травления в электролите  $C_2H_5OH: HF(49\%) = 1:2$ .

Таблица 1

№ Обр.	Толщина (РЭМ) субслоя, мкм		Н бислоев	$L_{ПК}$ , мкм
М-ПК-1	0,2	0,43	45	28,5
М-ПК-2	0,12	0,19	89	27,5

Рентгенодифракционные и рефлектометрические исследования выполнялись на трехкристальном рентгеновском спектрометре ТРС-1 (СКБ ИКРАН). Работа выполнялась при использовании излучения характеристических линий  $Cu K\alpha_1$ ,  $Mo K\alpha_1$ ,  $Fe K\alpha_1$  от рентгеновских трубок. Пучок излучения формировался кристаллом-монокроматором Si(111). Кривые ПВО (в режиме  $\theta/2\theta$  с приемной щелью 160 угл. с) и КДО от отражений 111 записывались в бездисперсионной геометрии. Для контроля были проведены дифракционные исследования исходной подложки ПК-0 кремния.

На рис. 1 показаны кривые ПВО, записанные при различных длинах волн. Видно, что резкое уменьшение интенсивности наблюдается при углах равных  $\theta_c$ , соответствующих отражению от монокристаллического кремния. При меньших углах падения кривые имеют ярко выраженную область ПВО.

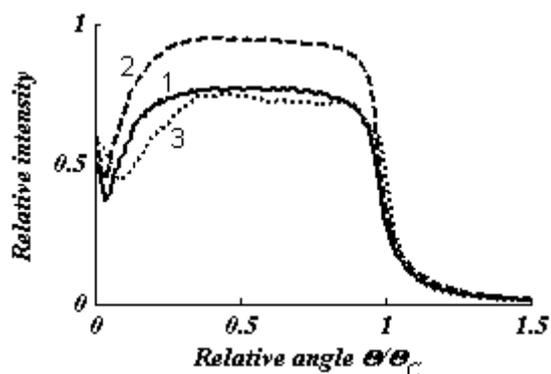


Рис.1. Экспериментальные кривые ПВО в режиме  $\theta/2\theta$  от образца от образца ПК-0. Излучение  $Fe K\alpha_1$  (1),  $Cu K\alpha_1$  (2),  $Mo K\alpha_1$  (3).

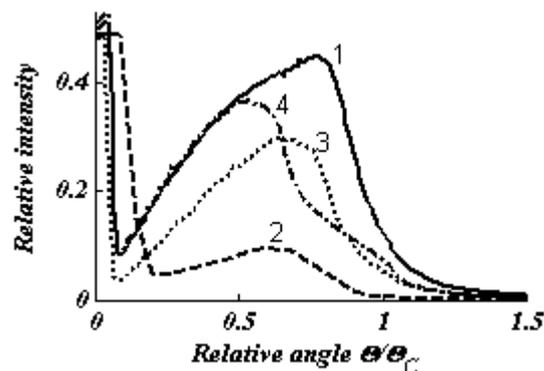


Рис. 2. Экспериментальные кривые ПВО от образцов О-ПК-1 (1,2), О-ПК-2 (3,4). Излучение  $Fe K\alpha_1$  (3),  $Cu K\alpha_1$  (1,4),  $Mo K\alpha_1$  (2).

Кривые ПВО от исследуемых пористых слоев толщиной порядка  $\approx 6$  мкм представлены на рис. 2. Видно, что они сильно отличаются от кривых для ис-

ходной подложки ПК-0. Из-за конечного размера образцов форма коэффициента отражения имеет искаженную «область» ПВО. Однако наиболее отличительной чертой является сильная спектральная зависимость формы кривых вблизи критического угла ПВО. Если для образца О-ПК-1 (крив. 1) можно выделить один угол  $\theta_c$ , то для О-ПК-2 (крив. 3) наблюдается два скачка на коэффициенте отражения. Поскольку слой ПК для О-ПК-2 имеет большую пористость, часть излучения отражается от границы ПК-подложка. Этот эффект пропадает при переходе к излучению с большей длиной волны (крив. 3).

При записи кривых с меньшей длиной волны (образец О-ПК-1, крив. 2), казалось бы, должна появиться на кривой ПВО дополнительная «ступенька», соответствующая  $\theta_c$  для подложки кремния. Однако она не наблюдается. Форма кривой деформируется как при сильном поглощении или появившемся изгибе образца.

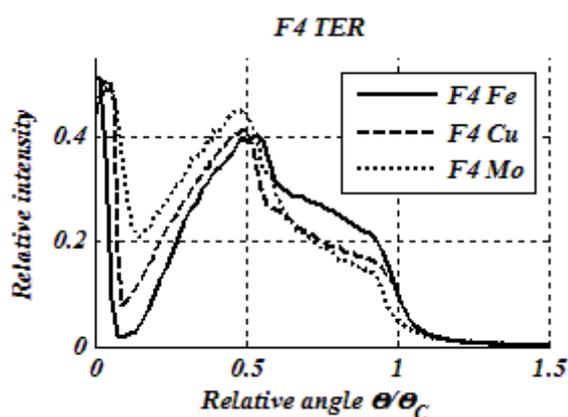


Рис. 3. Экспериментальные кривые ПВО от образца М-ПК-1.

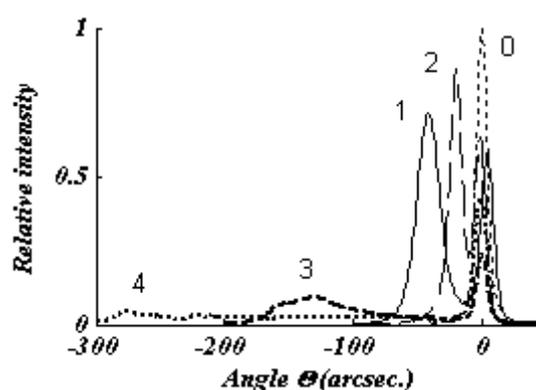


Рис. 4. Экспериментальные КДО Si (111) от образцов ПК-0 (0), О-ПК-1 (1), О-ПК-2 (2), М-ПК-1 (3), М-ПК-2 (4). Излучение Cu  $K\alpha_1$ .

Переходя к анализу кривых (рис. 3) от многослойной структуры М-ПК-1 толщиной  $\approx 30$  мкм, видим, что в рассматриваемом спектральном диапазоне форма кривых практически не меняется, и среднюю пористость можно оценить достаточно надежно. Она оказалась равна  $\approx 65\%$ .

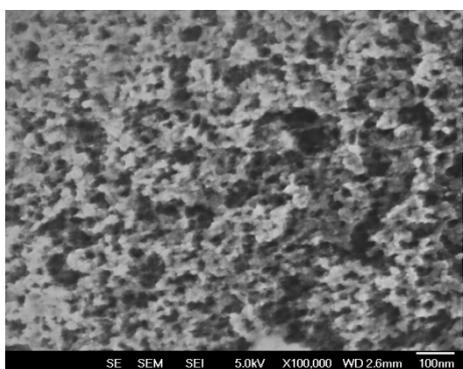


Рис. 5. РЭМ изображение поверхности пористого слоя образца М-ПК-1.

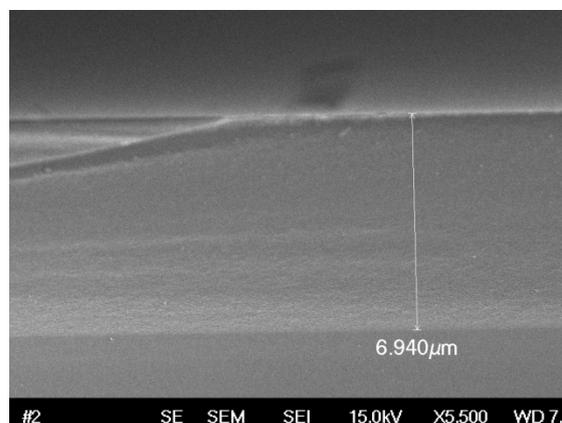


Рис. 6. РЭМ изображение скола пористого слоя образца О-ПК-2.

Таким образом, комплексное применение нескольких рентгенодифракционных методов позволяет проводить измерение средней пористости слоев и многослойных пористых структур кремния. Показано, что форма кривых ПВО очень сильно зависит как от толщины микронных слоев ПК, так и от морфологии сформированных пор. Использование в эксперименте различных длин волн позволяет более надежно судить об особенностях строения ПК. Наблюдаемые для толстых слоев «скачки» интенсивности вблизи  $\theta_c$  для подложки, по видимому, связаны, с частью излучения, отраженного выходящими на поверхность кристаллитами кремния, а не с границей пористый слой-подложка. Для выяснения этого эффекта необходимы дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность В.А. Караванскому за предоставление образцов для исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 10-02-00527-а).

1. T. Trifonov, A. Rodriguez, L.F. Marsal, et al, Sens. Actuators A, **141**, 662 (2008).
2. A.A. Lomov, V.A. Karavanskii, A.L. Vasiliev, et al., Crystallography Reports, **53**, №5, 742 (2008).
3. L.M. Sorokin, V.N. Bogomolov, J.L. Hutchison et al., Nanostructured Materials, **12**, 1081(1999).
4. Y.H. Ogata, K. Kobayashi, M. Motoyama, Curr. Opin. Solid Statr Matter. Sci.,**10**, 163 (2006).
5. М.А. Блохин, Физика рентгеновских лучей. ГИТТЛ, Москва, 1953. 456 с.
6. T.V. Voloshina, I.V. Kavetskaya, V.A. Karavanskii, J. Appl. Spectr., **71**, №1, 84 (2004).
7. В.В. Ратников, Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом. Физика твёрдого тела, 1997, т. 39, № 5. С. 956-958.