

05;06;12

Явления самоорганизации при деформационно-тепловой неустойчивости в ходе анодного травления кремния в растворе HF

© В.С. Кузнецов, А.В. Проказников

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Институт микроэлектроники РАН

Поступило в Редакцию 14 сентября 1998 г.

Предлагается одна из моделей самоорганизации во время анодного травления при изготовлении пористого кремния.

Процессы самоорганизации вызывают неизменный интерес исследователей ввиду того, что они затрагивают фундаментальные свойства природы [1]. Эти явления охватывают различные области физики, химии, биологии и другие разделы естествознания. Определенный класс явлений составляют нелинейные процессы, развивающиеся на поверхности твердых тел при локальном подводе энергии. Процессы самоорганизации, стимулированные лазерным излучением, рассматривались в работах [2–4]. В работах [5, 6] изучались процессы самоорганизации, вызванные шнурованием тока в ходе анодирования образцов кремния n -типа при относительно невысоком уровне его освещения. Эти процессы характеризуются образованием концентрических структур двух типов: кольцевых и радиальных.

Физический механизм возникновения кольцевых структур состоит в следующем. Образование токовых шнуров в приповерхностной области пространственного заряда кремния из-за генерационно-рекомбинационной неустойчивости при больших падениях напряжения [7] сопровождается возникновением областей с высокой концентрацией носителей и температуры [8], и как следствие, возникновением неоднородного (вдоль поверхности) поля температур кристаллической решетки и появлением термоупругой силы. Положительная обратная связь деформации и температуры приводит к неустойчивости, при

которой экспоненциально во времени нарастают амплитуды фурье-компонент возмущений температуры (проводимости) и статической деформации. В результате происходит неоднородное стравливание и образование концентрических кольцевых и радиальных структур. Электрический пробой и образование токового шнура играет при этом роль первоначальной активации, сама неустойчивость протекает за счет джоулевого тепла, однако характер образовавшейся структуры очень сильно зависит от начальных условий, т. е. от характеристик токового шнура.

Пусть пластинка кремния одной стороной контактирует с электролитом. Будем считать, что проводимость и температуропроводность электролита больше, чем у кремния. Разогревом электролита за счет джоулева тепла будем пренебрегать. В области полупроводника уравнение движения неравномерно нагретой среды и уравнение теплопроводности имеют вид [9]:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{U}_t}{\partial t^2} - c_t^2 \nabla^2 \mathbf{U}_t = 0, \quad \text{div} \mathbf{U}_t = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{U}_l}{\partial t^2} - c_l^2 \nabla^2 \mathbf{U}_l + \frac{K\alpha}{\rho} \text{grad} T = 0, \quad \text{rot} \mathbf{U}_l = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \chi \nabla^2 T - \frac{K\alpha T}{c_v} \frac{\partial}{\partial t} \text{div} \mathbf{U} - \frac{\sigma_0 E^2}{c_v} \left\{ \exp \left(\frac{W}{k_b} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \right) - 1 \right\} = 0. \quad (3)$$

Здесь c_t , c_l — скорость поперечных и продольных акустических волн, χ — коэффициент температуропроводности, $K = \rho[c_t^2 - c_l^2/3]$ — модуль всестороннего сжатия, ρ — плотность кремния, α — коэффициент объемного теплового расширения, c_v — теплоемкость единицы объема, W — энергия активации электропроводности, T_0 — температура электролита, σ_0 — удельная проводимость, E — напряженность электрического поля в области приповерхностного пространственного заряда, k_b — постоянная Больцмана.

Граничные условия для температуры и для деформации $\mathbf{V} = \mathbf{U}_l + \mathbf{U}_t$ в цилиндрической системе координат (r, φ, z) имеют вид

$$T \Big|_{r \rightarrow \infty} = T_0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \alpha'(T - T_0); \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V}|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad U_z^{liq}|_{z=0} = 0 = V_z|_{z=0}, \\ \sigma_{zz}^{liq}|_{z=0} = \sigma_{zz}|_{z=0}, \quad \sigma_{rz}^{liq}|_{z=0} = \sigma_{rz}|_{z=0}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha' = 1/(c_v \chi R)$ — коэффициент температуропроводности между электролитом и полупроводником, R — термическое сопротивление, \mathbf{U}^{liq} — вектор смещения жидкости, σ_{ij}^{liq} , σ_{ij} — тензор деформации в электролите и в полупроводнике соответственно. Плоскость $z = 0$ — граница раздела электролита ($z < 0$) и полупроводника ($z \geq 0$).

Система уравнений (2), (3) является нелинейной и допускает только одно стационарное однородное решение, когда $\mathbf{V} = 0$ и $T = T_0$, но возможны стационарные неоднородные состояния.

При $|1 - W/(4kT_0)| \cdot |T_1/T_0| \ll 1$ система (2), (3) может быть линеаризована путем разложения вблизи стационарного однородного состояния

$$\begin{aligned} \ddot{\Phi} - c_l^2 \nabla^2 \Phi + \frac{K\alpha}{\rho} T_1 = 0, \\ \dot{T}_1 - \chi \nabla^2 T_1 - \frac{\sigma_0 E^2}{c_v} \frac{W}{k_b T_0^2} T_1 - \frac{K\alpha T_0}{c_v} \nabla^2 \Phi = 0, \end{aligned}$$

где $\mathbf{U}_l = \text{grad} \Phi$, $T = T_0 + T_1$.

Решение этой системы уравнений будем искать в виде

$$\Phi(z, r, t) = \sum_{q, \omega} \Phi_0(\omega, q, k) e^{ikz + \omega t} J_0(qr); \quad (6)$$

$$T_1(z, r, t) = \sum_{q, \omega} T_0'(\omega, q, k) e^{ikz + \omega t} J_0(qr), \quad (7)$$

где ω — инкремент нарастания отклонения от начального состояния; k — волновое число; Φ_0 , T_0' — величины, не зависящие от координат z , r и времени t ; $J_n(x)$ — функция Бесселя первого рода n -го порядка.

Условие разрешимости относительно Φ и T_0' приводит к уравнению

$$\left[\omega + \chi(k^2 + q^2) - \frac{\sigma_0 E^2}{c_v} \frac{W}{k_b T_0^2} \right] \left[\omega^2 + c_l^2(k^2 + q^2) \right] = \frac{K^2 \alpha^2 T_0}{\rho c_v} \omega(k^2 + q^2), \quad (8)$$

которое является кубическим относительно ω и квадратным относительно $k^2 + q^2 \equiv Y$, т.е. дает два значения Y_1 и Y_2 при фиксированном значении ω . Под Y_1 будем понимать ту ветвь, которой

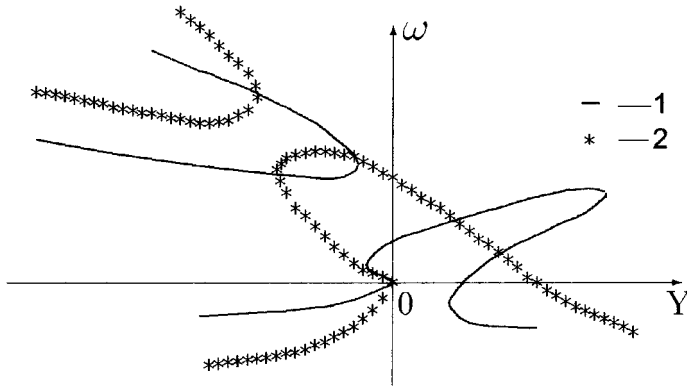


Рис. 1. Зависимость инкремента ω от $k^2 - q^2 \equiv Y$ в случае слабых электрических полей $E^2 < E_{cr}^2$ (1) и в случае сильных электрических полей $E^2 > E_{cr}^2$ (2).

соответствует меньшее значение Y для данного значения ω . В точке максимума оба корня совпадают $Y_1 = Y_2$. На рис. 1 представлена зависимость инкремента нормальных мод ω от величины Y для случая $E^2 < E_{cr}^2 = K^2 \alpha^2 k_b T_0^3 / (\sigma_0 \rho \chi W)$ и для случая $E^2 > E_{cr}^2$.

Отсюда следует, что каждому фиксированному значению ω и q соответствуют четыре значения k : $k_1 = \sqrt{Y_1 - q^2}$, $-k_1$, $k_2 = \sqrt{Y_2 - q^2}$ и $-k_2$, поэтому решение в общем случае запишется в виде суперпозиции четырех выражений (6), (7) при $k = k_1$, $k = -k_1$, $k = k_2$, $k = -k_2$.

На представленных рисунках можно выделить три области: область I ($Y_2 < q^2$), область II ($Y_1 < q^2 < Y_2$) и область III ($q^2 < Y_1$). В первой области k_1 , k_2 являются мнимыми величинами, во второй области k_1 является мнимой величиной, а k_2 — вещественной, в третьей области обе величины k_1 и k_2 являются вещественными.

Решение уравнения (1) запишется в виде

$$U_r = \sum_{q, \omega} \frac{1}{q} A_0(\omega, q) e^{-\lambda z + \omega t} J_1(qr), \quad (9)$$

$$U_z = \sum_{q, \omega} \frac{1}{\lambda} A_0(\omega, q) e^{-\lambda z + \omega t} J_0(qr), \quad (10)$$

где $\lambda = (q^2 + \omega^2/c_t^2)^{1/2}$, A_0 — функция ω и q .

В области электролита мы имеем дело только с продольными акустическими волнами, для которых вектор смещения имеет составляющие

$$U_r^{liq} = \sum_{q,\omega} B_0(\omega, q) e^{\lambda_1 z + \omega t} J_1(qr), \quad (11)$$

$$U_z^{liq} = \sum_{q,\omega} B_0(\omega, q) e^{\lambda_1 z + \omega t} J_0(qr), \quad (12)$$

где $\lambda_1 = (q^2 + \omega^2/c_{ll}^2)^{1/2}$, c_{ll} — скорость звука в электролите.

Из полученных выражений для λ , λ_1 следует, что при вещественных ω , q эти величины тоже вещественны, формулы (9)–(12) описывают образование деформационных возмущений в приповерхностной области.

Учет четырех граничных условий (4), (5) при $z = 0$ дает систему из четырех уравнений для определения в общем случае шести коэффициентов A_0 , $\Phi_0(\omega, q, k_1)$, $\Phi_0(\omega, q, -k_1)$, $\Phi_0(\omega, q, k_2)$, $\Phi_0(\omega, q, -k_2)$ и B_0 .

В области I на рис. 1 величины k_1 и k_2 являются чисто мнимыми и, если учесть, что деформация вглубь полупроводника не должна неограниченно нарастать, то должны положить $\Phi_0(\omega, q, -k_1) = 0$, $\Phi_0(\omega, q, -k_2) = 0$, и в этом случае получаем систему из четырех однородных уравнений для определения четырех неизвестных. Решение существует только при некоторых значениях $\alpha' < 0$ и описывает процессы, протекающие в тонком приповерхностном слое, при подкачке энергии на границу раздела полупроводник–электролит (подсветка, ультразвуковое облучение, образование на поверхности тонкого слоя с большим электрическим сопротивлением).

В области II на рис. 1 величина k_1 мнимая, а k_2 — вещественная, поэтому необходимо определить пять неизвестных: A_0 , $\Phi_0(\omega, q, k_1)$, $\Phi_0(\omega, q, k_2)$, $\Phi_0(\omega, q, -k_2)$, B_0 , ($\Phi_0(\omega, q, -k_1) = 0$), никаких ограничений на ω , q нет, но возникают жесткие условия из начальных условий.

На рис. 1 при $E < E_{cr}$ можно выделить узкую область III ($\omega_{\min} < \omega < \omega_{\max}$ и $q^2 < Y_1$), в которой обе величины k_1 и k_2 будут вещественными. Здесь

$$\omega_{\min} = \frac{\sigma' E^2}{c_v T_0} \frac{W}{k_b T_0},$$

а ω_{\max} определяется из условия, что в точке максимума $Y_1 = Y_2$.

Поскольку явления самоорганизации, выражающиеся в образовании кольцевых структур, происходят одновременно с процессами порообразования, то напряженность электрического поля E должна совпадать с

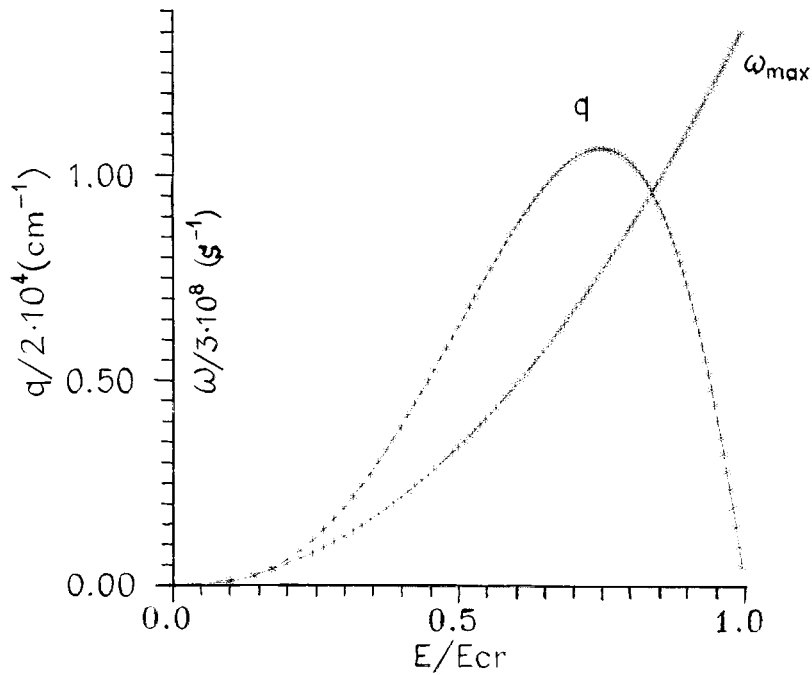


Рис. 2. Зависимость максимального значения q и ω_{\max} для третьей области в зависимости от напряженности электрического поля E .

напряженностью электрического поля образования страт, значение которой несколько меньше напряженности электрического поля лавинного пробоя E_l [8]. При $E = 0$ и при $E = E_{cr}$ третья область исчезает ($\omega_{\max} = \omega_{\min}$). Согласно [10], для кремния $E_l \approx 4 \cdot 10^5$ V/cm, если принять для остальных величин следующие значения: $c_v = 1.63$ J/(cm³·K), $\chi = 0.896$ K·cm²/s, $\sigma_0^{-1} = 4.5$ Ω·cm, $\alpha = 7.8 \cdot 10^{-6}$ 1/K, $W = 0.15$ eV, $c_l = 9.10 \cdot 10^5$ cm/s, $c_t = 5.84 \cdot 10^5$ cm/s, $\rho = 2.328$ g/cm³, то получаем $E_{cr} = 3.98 \cdot 10^5$ V/cm, что можно считать хорошим совпадением. На рис. 2 представлена зависимость максимального значения q и инкремента ω_{\max} для данной области в зависимости от напряженности электрического поля E .

В силу того, что значения Y_1 , Y_2 положительны и разные, а $k_i = \sqrt{Y_i - q^2}$, то области возможных значений k_1 и k_2 будут также разные. Из граничных условий можно однозначно определить $\Phi_0(\omega, q, k_1)$, $\Phi_0(\omega, q, -k_1)$ через $\Phi_0(\omega, q, k_2)$, $\Phi_0(\omega, q, -k_2)$, определяемые в свою очередь начальными условиями (длина, радиус трубки тока и температура в момент лавинного пробоя). Получаемые решения представляют собой две ветви в разложении по z (с $\exp(ik_1z)$ и с $\exp(ik_2z)$), причем коэффициенты в этих параллельных фурье-разложениях связаны друг с другом. Для учета начальных условий необходимо перейти от суммирования по ω, q к суммированию по k, q величина ω будет функцией k, q . При этом одному члену с k соответствует совокупность слагаемых-функций от q , взятых с соответствующими весовыми множителями $\exp(\omega t)$. На этом основании можно ожидать изменение с течением времени вклада слагаемых с одинаковыми k и разными q в полное решение, возникновение неоднородного статического поля деформаций и температуры. Естественно, без определения коэффициентов разложения из начальных условий трудно связать размеры наблюдаемых на опыте кольцевых структур [6] с характеристиками кремния, можно лишь их оценить. Из эксперимента известно, что минимальный радиус кольцевой структуры $r_{\min} \cong 3 \cdot 10^{-3}$ см, отсюда следует, что максимальное значение $q_{\max} \approx 3.83/r_{\min} \cong 1.3 \cdot 10^3$ см, этой величине, согласно рис. 2, соответствуют разумные значения ω и E .

Необходимо отметить, что неоднородность поля деформации и температуры в этом случае охватывает всю область приповерхностного объемного заряда, хотя визуально наблюдается на поверхности, и поскольку в граничные условия входит α' , можно ожидать влияние внешних условий (подсветки, ультразвукового облучения) на образование рассматриваемых структур.

Список литературы

- [1] Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
- [2] Емельянов В.И., Уварова И.Ф. // Изв. Академии Наук. Сер. Физ. 1986. Т. 50. N 6. С. 1214.
- [3] Ефимов И.О., Кривенко А.Г., Бендерский В.А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. N 12. С. 1587.
- [4] Емельянов В.И., Сумбатов А.А. // Поверхность. 1988. Т. 7. С. 122.

- [5] *Prokaznikov A.V., Maslenitsyn S.F., Svyatchenko A.A., Pavlov S.T.* // Solid State Communications. 1994. V. 90. N 4. P. 217.
- [6] *Prokaznikov A.V., Mokrousov N.E., Vinke A.L., Pavlov S.T.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. V. 2. P. 87.
- [7] *Шёлль Э.* Самоорганизация в полупроводниках. М.: Мир, 1991. 459 с.
- [8] *Гафайчук В.В., Дацко Б.И., Кернер Б.С., Осипов В.В.* // ФТП. 1990. Т. 24. № 7. С. 1282.
- [9] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М: Наука, 1965. 202 с.
- [10] *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 655 с.