

**АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ
МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

М.И.АЛИЕВ, Г.Б.ИБРАГИМОВ, Г.А.ГАСАНОВ*

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Джавида, 33
Академия им.Г.А.Алиева Министерства Национальной Безопасности
Азербайджана*
AZ 1029, г.Баку, ул.А.Гаибова, 6*

Были изучены потенциальные возможности метода для определения величины пористости, основанного на акустических свойствах материала. Изучение влияния поверхностной пленки на формирование $v(z)$ -кривых пористого кремния с различной морфологией пор проводилось на мезо- и макропористых образцах с поверхностной аморфной пленкой толщиной $h=0,2\div 3\text{мкм}$. Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о рамках применимости метода акустической микроскопии для определения пористости пористого кремния.

Одной из важных задач в технологии пористых материалов является задача разработки методов локального определения величины пористости. В распоряжении технологов нет единого универсального метода, пригодного для всех пористых структур. В настоящее время среди шестидесяти известных методов определения пористости [1,2] для пористого кремния (ПК) существует несколько основных [3,4], каждый из которых обладает определенными достоинствами, недостатками и областями применения. К таким методам относятся гравиметрический, оптический, микроинтерференционный и эллипсометрический методы. Гравиметрический метод [3], обладая несомненными достоинствами (простотой, широким диапазоном в определении P), имеет свои недостатки, связанные с погрешностью при измерении образцов с малой толщиной и малой пористостью и с погрешностью вследствие неравномерности толщины слоя ПК. Кроме этого, метод не обладает локальностью и его применение затруднено при формировании пористых структур со сложной топологией и при создании двухсторонних пористых образцов при анодировании импульсами с различной поляризованностью. Оптический метод контроля пористости [5] основан на измерении показателя преломления пористой пленки $n_{\text{нк}}$ в ИК диапазоне и обеспечивает измерение пористости в широком интервале значений, но может иметь большие погрешности при наличии в объеме ПК продуктов электрохимических реакций, влияющих на величину $n_{\text{нк}}$, поскольку теоретические модели такого явления далеки от окончательного решения. Дополнительные ошибки в этом методе могут возникать за счет присутствия поверхностной аморфной пленки и за счет неоднородности толщины слоя ПК. Микроинтерференционный метод [6] также основан на определении показателя преломления $n_{\text{нк}}$, но этот показатель измеряется в видимой области при помощи микроинтерферометра Линника. Данный метод является локальным ($10\times 10\text{мкм}$), однако влияние продуктов электрохимических реакций и поверхностной аморфной пленки на измеряемую величину $n_{\text{нк}}$ снижает точность проводимых исследований. Метод способен работать при небольших толщинах ПК (до $3\div 10\text{мкм}$) и при пористости $65\div 80\%$. Эллипсометрический метод определения пористости также использует определение оптических констант пористого материала и, обладая, по общему

мнению, большими возможностями, требует дальнейшей теоретической проработки [3].

Нами были изучены потенциальные возможности еще одного метода для определения величины пористости, основанного на акустических свойствах материала. Акустический метод определения пористости базируется на исследованиях Фонсека [7,8] и заключается в использовании практически линейной зависимости скорости распространения поверхностных акустических волн v_p от величины пористости, полученной авторами для конкретного случая - мезопористого кремния с пористостью до 50% на p^+ -Si ориентации (100). Эта зависимость представлена на Рис.1 и аппроксимирована авторами [7] к виду

$$v_p = v_{p0} \cdot (1 - P)^m, \quad (1)$$

где v_{p0} - скорость распространения поверхностной рэлеевской волны в монокристаллическом кремнии (5180м/сек), а m - некоторая постоянная ($m=1,27$).

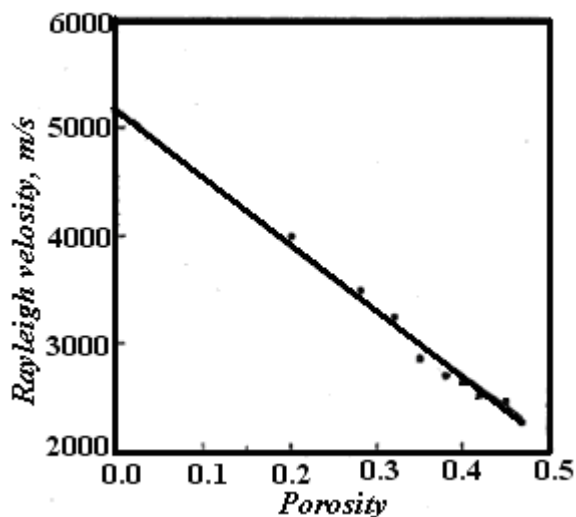


Рис.1.

Зависимость скорости рэлеевской волны в мезопористом кремнии на основе p^+ -Si ориентации (100) по данным работы Фонсека.

Известно, что методы акустической микроскопии [9,10] дают информацию не только о поверхности исследуемого материала, но и о его внутренней структуре. В акустическом микроскопе используются ультразвуковые волны (УЗ) высокочастотного диапазона ($1 \cdot 10^8 \div 2 \cdot 10^9$ Гц). Действие такого микроскопа в режиме акустического контраста основано на том, что рассеянные микрообъектом УЗ волны создают акустическое изображение, которое затем преобразуется в увеличенное видимое изображение. В результате рассеяния звука на неоднородностях волнового сопротивления и коэффициента поглощения возникает неоднородное акустическое поле (звуковая тень), которое и представляет собой акустическое изображение объекта. Акустический микроскоп может работать в двух режимах. Первый - это получение акустического изображения при сканировании поверхности образца в направлениях X-Y. Второй режим - измерение величины отраженного сигнала, как функции перемещения акустического преобразователя в вертикальном направлении над заданной точкой в направлении Z. Результат измерения получают в виде графика, называемого $v(z)$ -кривой (акустической сигнатурой материала) [11]. Теория формирования $v(z)$ -кривых в рамках лучевой модели описана в работе [8]. Если продольная акустическая волна падает на границу двух сред (например, жидкость - исследуемый образец) под углами

$$\sin \theta = \frac{v_{ж}}{v_p}, \quad (2)$$

где $v_{ж}$ - скорость волны в жидкости, то вдоль поверхности твердого тела будут распространяться рэлеевские поверхностные волны со скоростью v_p , не зависящей от частоты. Распространение поверхностных акустических волн Рэля без затухания возможно только вдоль границы твердого тела и вакуума, вдоль же

границы жидкость - твердое тело происходит излучение части энергии в жидкость в виде плоской продольной волны, называемой “вытекающей” рэлеевской волной. Поэтому акустическая сигнатура объекта имеет вид осциллирующей функции с убывающей амплитудой, по периоду осцилляций которой (исключая первый максимум) может быть рассчитана скорость рэлеевской волны v_p . Расстояние Δz между соседними максимумами $v(z)$ -кривых определяется соотношением

$$\Delta z = \frac{v_{ж}}{2f(1 - \cos\theta_p)}, \quad (3)$$

где

$$\cos\theta_p = \left[1 - \left(\frac{v_{ж}}{v_p} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Подставив (6) в (5) и произведя ряд вычислений, получаем формулу

$$v_p = v_{ж} \left[1 - \left(1 - \frac{v_{ж}}{\Delta z 2f} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

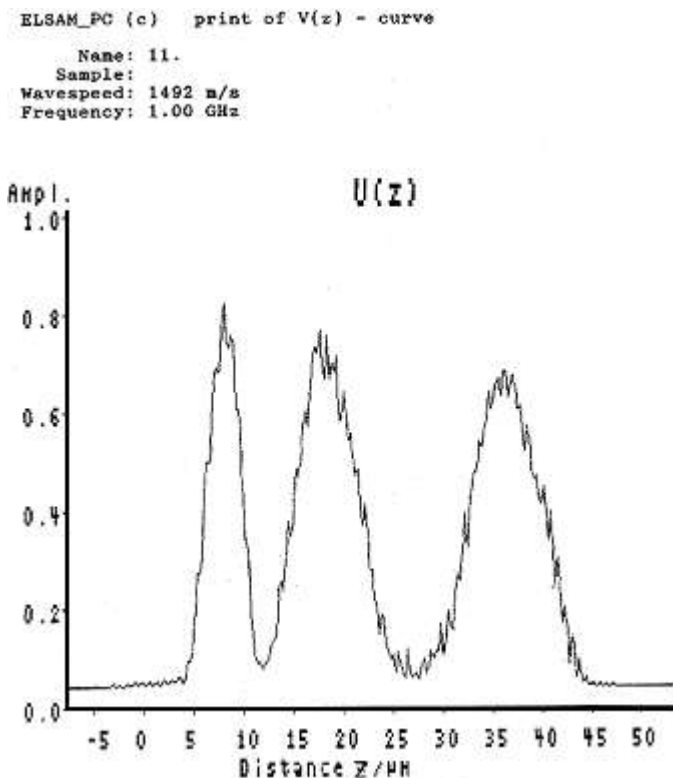
которая позволяет рассчитать скорость распространения поверхностной акустической волны. В формулах (3) - (5): $v_{ж}$ - скорость акустической волны в иммерсионной жидкости (1492 м/сек), а f - рабочая частота микроскопа. Изучено влияния поверхностной пленки на формирование $v(z)$ -кривых пористого кремния с различной морфологией пор проводилось на мезо- и макропористых образцах с поверхностной аморфной пленкой толщиной $h = 0,2 \div 3 \mu\text{м}$.

Толщина слоя ПК в исследуемых структурах превышала 25 мкм, что позволяло не учитывать явления на границе ПК/кремний, поскольку глубина проникновения поверхностных волн в материал ($\lambda_{Si} = 4,9 \mu\text{м}$) была много меньше толщины пористых слоев. Измерения проводились на рабочей частоте $f = 1 \cdot 10^9$ Гц.

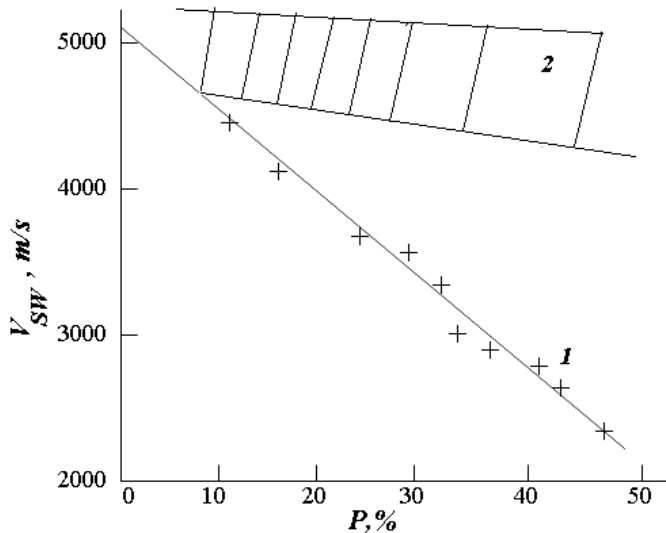
Величина весовой пористости образцов P варьировалась в широких пределах от 3 до 70%. Типичный вид акустической сигнатуры для исследуемых образцов с мезопористой структурой показан на Рис.2 и соответствует классической форме $v(z)$ -кривой. Это дало возможность на основании измерения $v(z)$ -кривых образцов ПК с различной пористостью рассчитать скорость распространения поверхностных волн $v_{пв}$ и сопоставить полученные результаты с данными Фонсека [7].

Рис.2.

Типичный вид исследуемых $v(z)$ -кривых для мезопористого кремния на основе p+- и n+-Si ориентации (111) и (100).



Оказалось, что существование на поверхности аморфной пленки вносит существенные изменения в вид зависимости $v_{ПВ}(P)$. На Рис.3 сведены все полученные экспериментальные результаты для мезопористых образцов с пористостью 10÷45%, полученных на пластинах р- и n-типа проводимости с ориентацией (100) и (111). Оказалось, что в том случае, когда толщина аморфной пленки была достаточно большой (более 0,3мкм), экспериментальные результаты укладывались в широкую заштрихованную область 2, которая по своим значениям и наклону не соответствовала зависимости Фонсека (сплошная линия 1). Напротив, когда толщины аморфных слоев были менее 0,3мкм, экспериментальные



результаты, показанные на рисунке крестиками, с учетом ошибки эксперимента хорошо укладывались на кривую Фонсека. Было выяснено, что мезопористые образцы независимо от типа проводимости исходной кремниевой подложки вели себя одинаково.

Рис.3.

Зависимость скорости поверхностных волн (крестики) от величины весовой пористости для исследуемых образцов. Сплошной линией показаны результаты работы Фонсека.

Не было обнаружено существенных отличий в экспериментальных результатах для образцов ПК с одинаковой пористостью, имеющих различную кристаллографическую ориентацию кремниевых пластин. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с уменьшением степени анизотропии скорости рэлеевских волн в кремнии [12] при формировании пористой структуры.

Полученные экспериментальные зависимости $v_{ПВ}(P)$ для мезопористых образцов пористого кремния с разной толщиной аморфной пленки могут быть объяснены, если принять во внимание особенности распространения поверхностных акустических волн в системе пленка-подложка. Достаточно подробный теоретический анализ распространения акустических волн в пленочных структурах содержится в [13,14]. Согласно этим работам, качественно выделяются три различных случая. Первый случай соответствует условию $h/\lambda \ll 1$, где h - толщина пленки, а λ - длина поверхностной акустической волны. В этом случае в системе распространяется поверхностная рэлеевская волна с несколько измененными параметрами. $v(z)$ - кривая при этих условиях, в основном, формируется приповерхностным слоем подложки, а пленка может лишь немного уменьшать или увеличивать величину v_p . Вторым случаем ($h/\lambda \gg 1$) характеризуется двумя типами акустических волн. Во-первых, это рэлеевская волна, скорость распространения которой в структуре близка к скорости рэлеевской волны в материале пленки и, во-вторых, это волна Стоунли, распространяющаяся по границе раздела слоя и подложки и вносящая незначительный вклад в формирование $v(z)$ - кривой. Третий (промежуточный) случай соответствует условию, когда толщина пленки соизмерима с длиной волны. В этом случае в системе могут распространяться несколько различных видов поверхностных акустических волн. По существу они представляют собой моды волн Лэмба, искаженные механическим контактом с подложкой.

Известно, что длина рэлеевской волны в аморфном кремнии близка к соответствующим значениям для монокристаллического кремния ($4700 \div 5000$ м/сек, $\lambda \approx 4,9$ мкм) [15], а для мезопористого кремния с различной пористостью она составляет $2500 \div 5000$ м/сек ($\lambda = 2,5 \div 5$ мкм) [7]. Таким образом, при толщине аморфной пленки менее $0,3$ мкм заведомо выполняется условие $h/\lambda \ll 1$ ($h/\lambda < 0,12$ для любых случаев). Следовательно при малой толщине аморфной пленки определяющий вклад в формирование $v(z)$ -кривой будет вносить рэлеевская волна для пористого кремния, и этим объясняется хорошее совпадение полученных экспериментальных результатов с данными Фонсека. Для более толстых аморфных пленок условие $h/\lambda \ll 1$ нарушается, и поэтому акустическая сигнатура определяется уже не только свойствами пористого кремния, а и свойствами аморфной пленки. Это объясняет, во-первых, широкую полосу значений 2 на Рис.3, а, во-вторых, объясняет экспериментально наблюдаемую слабую зависимость скоростей поверхностных волн от пористости материала.

Таким образом, исследование возможностей применения акустического метода для определения пористости мезопористых образцов пористого кремния показало, что данный метод может эффективно работать не только на мезопористых образцах, полученных на подложках p+-Si ориентации (100) [7], но и на мезопористых образцах, сформированных на p+- и n+-Si ориентации (111) и (100). Толщина поверхностной аморфной пленки должна быть при этом менее $0,3$ мкм.

Нами был проведен цикл экспериментов, в которых проводилось удаление поверхностной пленки, и после этого производились измерение и анализ $v(z)$ -кривых получаемых структур. Травление пленки проводилось плазмохимически в C_3F_8 ($0,12$ Па, $U=150$ В, $W=330$ Вт) и химически в 1% разбавленном растворе KOH. Результаты измерения кривых $v(z)$ оказались неожиданными: $v(z)$ -кривые образцов ПК с полностью удаленной аморфной пленкой испытывали сильные динамические изменения. Эти изменения проявлялись в изменении расстояний между максимумами, в появлении дополнительных максимумов с течением времени. Пример временных изменений формы $v(z)$ -кривых показан на серии рисунков (Рис.4).

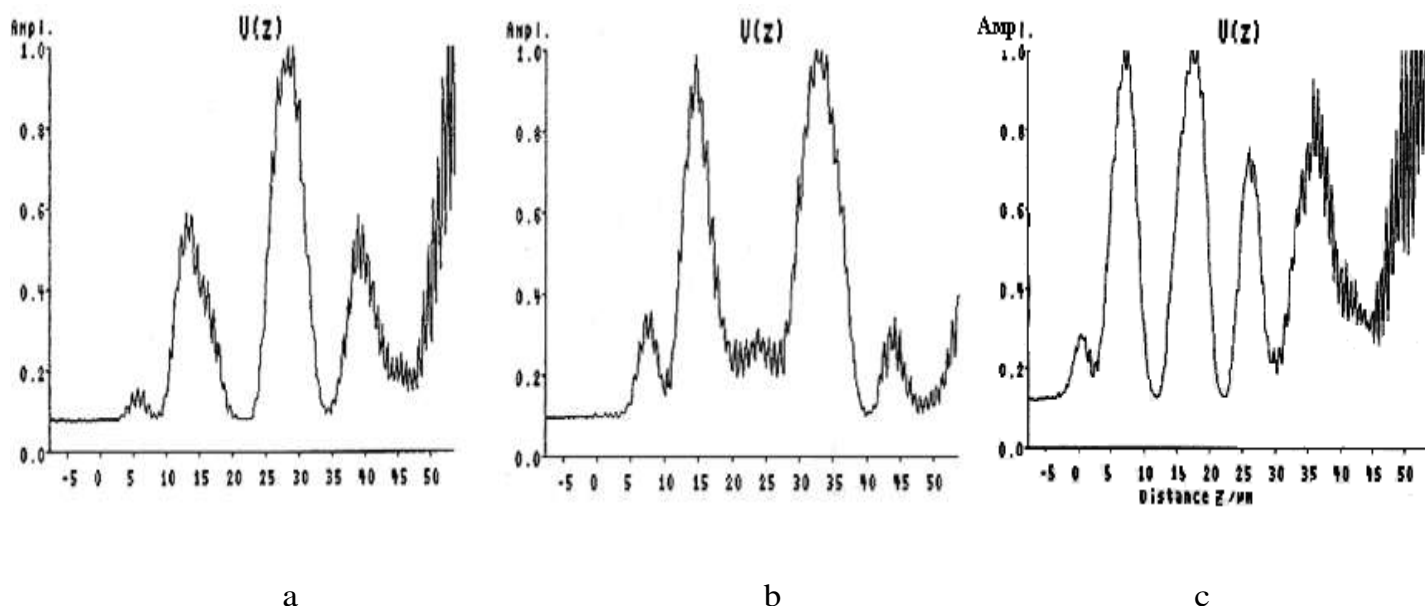


Рис.4.

$v(z)$ -кривые для участка с полностью удаленной аморфной пленкой для ПК на основе КДБ-0,005 ориентации (111) в начале эксперимента (а) через 5 минут (б) и через 25 минут (с).

Это явление связывается нами с процессами взаимодействия иммерсионной жидкости (воды) с очищенной поверхностью ПК, имеющей большую удельную поверхность. Это могут быть химические реакции на поверхности, процессы заполнения пор водой. Но в любом случае не имеется возможности качественно провести измерение $v(z)$ -кривых и определить величину пористости материала. Подобный эффект динамического изменения $v(z)$ -кривых, связанный с деградацией микроструктуры YBaCuO при воздействии водной иммерсионной среды, описан в [11]. Таким образом, аморфизированная пленка на поверхности ПК выполняет эффективную защитную функцию, и ее полное удаление в рамках метода акустической микроскопии с применением водной иммерсионной жидкости является нецелесообразным.

Исходя из проведенных экспериментальных работ, нами для определения пористости были предложены тестовые структуры с частично удаленной поверхностной пленкой. Внешний вид таких структур приведен на Рис.5. На Рис.6 показаны экспериментальные результаты, соответствующие двум областям тестовой структуры для серии образцов с различной пористостью.

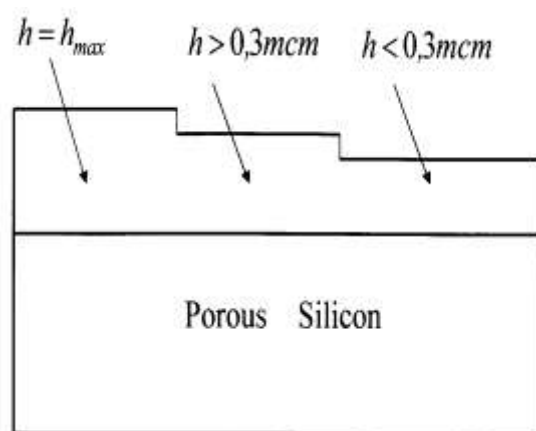


Рис.5.

Тестовая структура с частично удаленной аморфной пленкой толщины h .

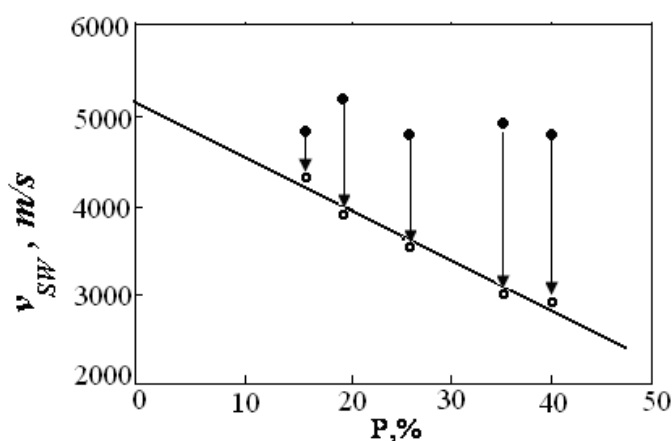


Рис.6.

Зависимость скорости поверхностных волн от весовой пористости в пористом кремнии при толстой ($h > 0,3 \mu m$) и тонкой ($h < 0,3 \mu m$) аморфной пленке на поверхности тестовых структур. Пустые значки для $h < 0,3 \mu m$, заполненные для $h > 0,3 \mu m$.

Исследования $v(z)$ -кривых на макропористом кремнии с редкими крупными порами, сформированном на подложках КЭФ-4,5 и имеющим пористость $3 \div 20\%$, показали, что акустическая сигнатура таких образцов не отличается от $v(z)$ -кривых для исходного монокристаллического кремния. $v(z)$ -кривые, как правило, имели только один главный максимум или дополнительно размытый второй максимум. Экспериментальная зависимость $v_p(P)$, полученная Фонсека для частного случая [7] и обобщенная нами на более широкий класс пористых материалов (Рис.4), была проанализирована в рамках различных физических моделей. Известно [15], что когда длина волны звука много больше размера пустот или включений в материале, то для расчетов скорости распространения звуковых волн в двухфазной среде возможно использование квазистатических моделей [13,14]. При вычислениях теоретической зависимости $v_p(P)$ были использованы модели Дульнева-Новикова и Вейла [14].

Механические константы расчетов для кремния с различными кристаллографическими плоскостями (100), (110) и (111) взяты из [12]. Величины v_{p0} для плоскостей (100), (110) и (111) на основании [7,12] составляли 5180, 5030 и 4800м/сек.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о рамках применимости метода акустической микроскопии для определения пористости ПК. Достоинства и недостатки метода сведены в Таблицу 1. Как следует из таблицы, акустический метод определения пористости, как и другие аналогичные методы, не обладает универсальностью и позволяет оперировать только с определенными образцами ПК. Однако, занимая определенную нишу, этот метод удачно дополняет другие известные методы и позволяет эффективно определять пористость мезопористых образцов с пористостью 10÷50%. Этот метод широко использован в данной работе и его применение будет рассмотрено в следующем разделе. Необходимо отметить, что хотя метод $v(z)$ -кривых неприменим к макропористым образцам, величина пористости этих материалов может быть оценена из оптических и акустических снимков скола и поверхности.

Измеряя размеры пор на оптических снимках скола структуры и зная распределение пор на поверхности из акустических изображений, можно определить “геометрическую” пористость образцов мезопористого кремния. С другой стороны, оценка величины мезо- и микропористого ПК с $P>50\%$ может быть сделана на основании емкостных измерений.

Таблица 1.

Возможности метода акустической микроскопии для определения пористости.

Физические основы и области применения метода	Метод основан на зависимости скорости рэлеевских волн от пористости. Применим к мезопористому ПК, полученному на p+-Si и n+-Si ориентации (111) и (100) при толщине ПК более 5мкм.
Достоинства метода	Неразрушающее испытание, локальность до 50x50 мкм ² , максимальная погрешность не более 7%, длительность измерений - несколько минут.
Недостатки метода	Невозможность определения пористости для макропористых образцов с $P \approx 20\%$, для мезо-и микропористых образцов с $P>50\%$ и для ПК с толстыми (>0,3мкм) аморфными пленками. Метод использует достаточно сложное оборудование акустической микроскопии.

1. Т.Г.Плаченов, С.Д. Колосенцев, *Порометрия*.- Л.: Химия, (1988) 342.
2. П.Г.Черемской, *Методы исследования пористости твердых тел*.- М.: Энергоатомиздат, (1985)112.
3. Д.Н.Горячев, Л.В.Беляков, О.М.Сресели, *ФТП*, **37** (2003) 494.
4. А.А.Айвазов, В.В.Мушниченко, *Обзоры по электронной технике, Серия 6, Вып.7 (1990) 1*.
5. С.Pickering, M.I.J.Beale, D. Robbins, *Thin Sol. Films*, **125** (1985) 157.
6. Lynne M. Gignac, Masahiro Kawasaki, Steven H. Boettcher and Oliver C. Wells, *JEOL News*, **40** (2005) 13.
7. R.J.M.Da Fonseca, J.M.Saurel, A. Foucoran et al., *Thin Sol. Films*, **255** (1995) 155.
8. R.J.M.Da Fonseca, J.M.Saurel, A. Foucoran et al., *Mater. Sci.*, **30** (1995) P.35.
9. A.Briggs, *Rep. Prog. Phys.*, **55** (1992) 851.
10. К.А.Валиев, М.Н. Преображенский, *Труды ФТИАН*, **12** (1997) 153.
11. А.Atalar, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 8237.

12. А.А.Блистанов, В.С.Бондаренко, В.В Чкалова. и др., *Акустические кристаллы. Справочник.*- М.: Наука, (1982) 632.
13. С.В.Бирюков, Ю.В.Гуляев, В.В.Крылов, В.П. Плесский, *Поверхностные акустические волны в неоднородных средах.* М.:Наука,(1991) 416.
14. Z.Yu, S. Bosec, *Rev. Mod. Phys.*, **67** (1995) 863.
15. М.Н.Преображенский, А.Е.Бердников, А.А. Попов и др., *Материалы X Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". Ярославль, Часть1* (1999) 204.

MEZOMƏSAMƏLİ SİLİSİUMUN MƏSAMƏLİLİYİN TƏYİN EDİLMƏSİNİN AKUSTİK METODU

M İ ƏLİYEV H B İBRAHİMOV H Ə HƏSƏNOV

Təqdim olunmuş işdə mezoməsaməli silisiumun məsaməliliyinin təyin edilməsi üçün materialın akustik xassələrinə əsaslanan metodun potensial imkanları araşdırılmışdır. Amorf səth təbəqələrinin qalınlığı ± 3 mkm olan, müxtəlif məsamə morfologiyalı mezo və makroməsaməli nümunələrdə amorflaşmış səth təbəqəsinin $v(z)$ əyrisinin formalaşmasına göstərdiyi təsir tədqiq edilmişdir.

Aparılmış eksperimental tədqiqatlarla məsaməliliyin təyin edilməsi üçün akustik mikroskopiyanın tətbiq hüdudları müəyyənləşdirilmişdir.

ACOUSTIC METHOD FOR DETERMINATION OF POROSITY OF MESOPOROUS SILICON

M.I.ALIEV, H.B.IBRAHIMOV, H.A.HASANOV

For determination of porosity the potential possibilities of the method based on the acoustic properties of material have been studied. The study of influence of a top skin on shaping of $v(z)$ -curves of porous silicon with various morphology of pores was spent on meso-and macroporous samples with a superficial amorphous recording in the thickness $h = 0,2 \pm 3 \mu\text{m}$.

Conducted researches have revealed the application fields of acoustic morphology method for determination of porosity are defined.