

УДК 621.315.592

## Влияние режимов травления на морфологию и состав поверхности многослойного пористого кремния

© А.С. Леншин<sup>1,2</sup>, Я.А. Пешков<sup>1</sup>, О.В. Черноусова<sup>2</sup>, К.А. Барков<sup>1</sup>, С.В. Канькин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394000 Воронеж, Россия

E-mail: lenshinas@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2023 г.

В окончательной редакции 7 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

На основе данных рентгеновской рефлектометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии показана возможность управления пористостью поверхности с использованием многостадийных режимов электрохимического травления. Показано, как с ростом показателя пористости приповерхностного слоя изменяется морфология и увеличивается степень окисления образцов многослойного пористого кремния.

**Ключевые слова:** пористый кремний, рентгеновская рефлектометрия, пористость.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56953.4966C

### 1. Введение

Пористый кремний (*por-Si*) представляет собой сложный многофазовый материал, состав и функциональные свойства которого сильно зависят от его пористости [1–3]. Известно, что в зависимости от методики получения *por-Si* может обладать чрезвычайно большой площадью удельной поверхности пор, высокой реакционной способностью и интенсивной фотолюминесценцией в видимом диапазоне длин волн. На структурах пористого кремния продемонстрированы возможности создания газовых сенсоров, оптических сенсоров и сенсоров влажности. Использование многостадийных режимов формирования пористого слоя на монокристаллическом кремнии также может быть перспективно для тонкой подстройки его поверхностных и объемных функциональных характеристик с целью дальнейшего формирования на его поверхности тонких слоев таких современных материалов нанoeлектроники, как металлооксидные структуры или структуры типа  $A^{III}B^V$  [4,5].

Среди методов расчета пористости *por-Si* особое место занимает рентгеновская рефлектометрия (XRR) [6]. Преимущество использования XRR заключается в том, что она позволяет измерить пористость приповерхностного слоя образца, определяющего многие функциональные свойства *por-Si*. Кроме того, в работах [7,8] было выявлено, что показатель пористости также зависит от глубины анализа и от выдержки образца на атмосфере. Цель данной работы — отработка методики формирования образцов многослойного пористого кремния с различной пористостью и анализ взаимосвязи показателя пористости приповерхностных слоев с их составом.

### 2. Методика эксперимента

Образцы пористого кремния были получены электрохимическим травлением (ЭХТ) пластин монокристаллического кремния, легированных фосфором в растворе плавиковой кислоты и изопропилового спирта [9]. Варьирование пористости образцов производилось ступенчатым изменением величины плотности тока в процессе ЭХТ, раствор травления не изменялся (см. таблицу). Исследования были проведены спустя 6 месяцев после получения образцов. Для измерения значений пористости была проведена рентгеновская рефлектометрия образцов *por-Si* с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA в геометрии Брегга–Брентано ( $CuK\alpha$ ). Положение критического угла полного внешнего отражения (ПВО) пропорционально среднему значению электронной плотности среды [10]. Поэтому знание критического угла ПВО пористого кремния  $\theta_{c-PS}$  и кремниевой подложки  $\theta_{c-Si}$  позволяет вычислить показатель пористости по соотношению:  $P(\%) = [1 - (\theta_{c-PS}/\theta_{c-Si})^2] \cdot 100$  [11]. Глубина проникновения рентгеновского излучения в *por-Si* вблизи критического угла составляет несколько десятков нанометров [8,12]. Анализ сколов образцов проводился растворовой электронной микроскопией (РЭМ) на приборе JEOL–JSM 6380LV.

Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия USXES используется для изучения электронной структуры неупорядоченных систем [13]. Si  $L_{2,3}$ -спектры образцов пористого кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500. Глубина анализа образцов составляла 60 нм, что сопоставимо с глубиной анализа методом XRR. При моделировании Si  $L_{2,3}$  спектров образцов *por-Si* использовались

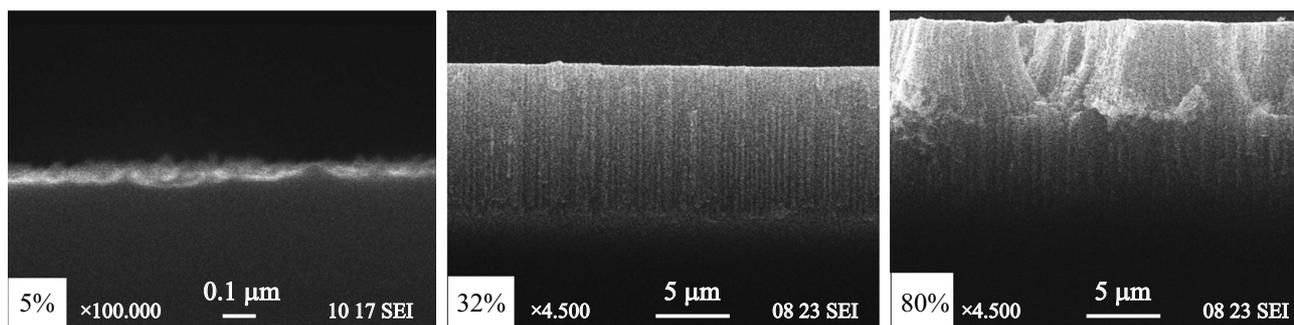


Рис. 1. РЭМ-изображения сколов образцов *por-Si* с различной пористостью.

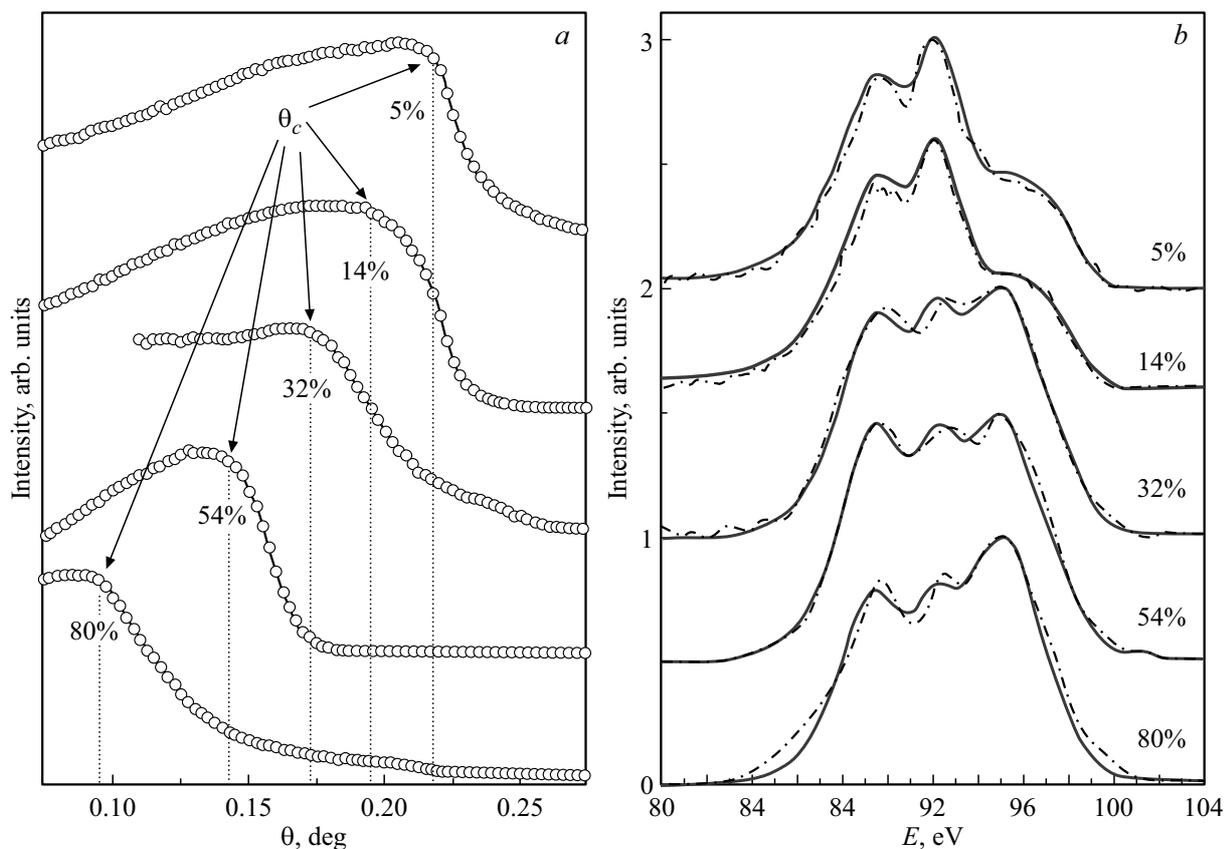


Рис. 2. XRR-профили образцов *por-Si* и кремниевой подложки (а). Пунктирными линиями обозначены критические углы полного внешнего отражения и значения пористости. USXES — спектры образцов пористого кремния различной пористости (б).

эталонные спектры *c-Si*, *a-Si:H*, низкоординированный кремний  $Si_{1-x}O_x$  ( $x \sim 1.3$ ) и  $SiO_2$  [12,13]. Погрешность моделирования не превышала KD 10%.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сколов образцов одно- и многослойного пористого кремния с различной пористостью поверхности. На сколах образцов мы можем наблюдать, что увеличение плотности тока ЭХТ приводит к увеличению толщины пористого

слоя и диаметра пор, при этом ступенчатое изменение плотности тока в процессе ЭХТ приводит к формированию многослойной пористой структуры и позволяет управлять пористостью поверхности в широких пределах (см. таблицу).

На рис. 2, а представлены XRR кривые и рассчитанные показатели пористости приповерхностного слоя образцов *por-Si*, полученных в разных режимах. Экспериментальное измерение значения критического угла для монокристаллической кремниевой подложки составило  $0.223^\circ$ , что хорошо согласуется с полученными ранее результатами и с теоретическими расчетами

Распределение компонент фазового состава в процентном соотношении для образцов пористого кремния

Плотность тока $j$ , мА/см <sup>2</sup>	Время травления, мин	$P$ , %	$c$ -Si, %	$a$ -Si:H/Si <sub>lc</sub> , %	SiO <sub>x</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	Погрешность, %
25	9	5	100	0	0	0	5
50	9	32	34	15	3	48	7
50/20/20	9	54	36	7	25	32	4
20/50/20	9	80	29	8	0	62	8

( $\theta_{c-Si} \approx 0.22^\circ$  для  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) [11]. Результаты расчета показателя пористости  $por$ -Si демонстрируют, что управление плотностью тока ЭХТ позволяет получить образцы с пористостью в диапазоне от 5 до 80%.

На рис. 2, *b* представлены USXES Si  $L_{2,3}$  спектры пористого кремния, снятые при глубине анализа образцов 60 нм. Результаты моделирования фазового состава образцов  $por$ -Si с использованием спектров эталонных соединений представлены в таблице.

Результаты исследования состава пористого кремния с различными коэффициентами пористости методом USXES показали, что после длительного хранения на атмосфере  $por$ -Si содержат фазы кристаллического, аморфного и разупорядоченного кремния, а также субоксида и диоксида кремния. Образцы с низким показателем пористости близки по составу к кристаллическому кремнию, их спектры более чем на 95% совпадают со спектром эталонного  $c$ -Si, а у образцов с пористостью > 30% доля оксидных фаз в составе растет с показателем пористости. Процентное соотношение неокисленных фаз к окисленным в образцах уменьшалось от  $\sim 50/50$  до 35/65 при росте показателя пористости поверхности от 30 до 80% (см. таблицу). Это объясняется большей площадью поверхности пор, подвергшейся окислению при выдержке на атмосфере.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что можно управлять пористостью поверхности  $por$ -Si в широких пределах, и как с ростом показателя пористости приповерхностного слоя изменяется морфология и увеличивается степень окисления образцов многослойного пористого кремния. Данные хорошо коррелируют с качественными результатами, которые мы получали для пористого кремния на начальных стадиях естественного старения, а также для микро-, мезо- и нанопористого кремния в работах [12,13].

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-72-10007.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] L. Canham. Handbook of Porous Silicon (Springer, C.H., 2014) p. 733. DOI: 10.1007/978-3-319-05744-6
- [2] C. Pacholski. Sensors, **13**, 4694 (2013). DOI: 10.3390/s130404694
- [3] R. Moretta, L. De Stefano, M. Terracciano, I. Rea. Sensors, **21**, 1336 (2021). DOI: 10.3390/s21041336
- [4] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990). DOI: 10.1063/1.103561
- [5] P.V. Seredin, A.S. Lenshin, A.M. Mizerov, H. Leiste, M. Rinke. Appl. Surf. Sci., **476**, 1049 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>
- [6] S. Asgharizadeh, M. Sutton, K. Robbie, T. Brown. Phys. Rev. B, **79**, 125405 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.125405
- [7] M. Servidori, C. Ferrero, S. Lequien, S. Milita, A. Parisini, R. Romestain, S. Sama, S. Setzu, D. Thiaudiere. Solid State Commun., **118**, 85 (2001). DOI: 10.1016/S0038-1098(01)00036-9
- [8] L.A. Balagurov, V.F. Pavlov, E.A. Petrova, G.P. Boronina. Semiconductors, **31**, 815 (1997). DOI: 10.1134/1.1187259
- [9] A.S. Lenshin, A.N. Lukin, Ya.A. Peshkov, S.V. Kannykin, B.L. Agapov, P.V. Seredin, E.P. Domashevskaya. Condens. Matter Interphases, **23**, 41 (2021). DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3300
- [10] A.S. Lenshin, Ya.A. Peshkov, M.V. Grechkina, S.V. Kannykin, Yu.A. Yurakov. J. Phys.: Conf. Ser., **1984**, 012018 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/1984/1/012018
- [11] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, F. Rieutord. Solid State Commun., **109**, 1 (1998). DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00531-6
- [12] A. Lenshin, Ya. Peshkov, K. Velichko, S. Kannykin. Int. Conf. on Information Technology and Nanotechnology (ITNT) (20–24 September 2021, Samara, Russian Federation, 1 (2021). DOI: 10.1109/ITNT52450.2021.9649173
- [13] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Bel'tyukov, F.Z. Gil'mutdinov. Appl. Surf. Sci., **359**, 550 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

## **Influence of etching modes on the morphology and surface composition of multilayer porous silicon**

*A.S. Lenshin<sup>1,2</sup>, Ya.A. Peshkov<sup>1</sup>, O.V. Chernousova<sup>2</sup>,  
K.A. Barkov<sup>1</sup>, S.V. Kannykin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Voronezh State University,  
394018 Voronezh, Russia

<sup>2</sup> Voronezh State University of Engineering  
Technologies,  
394000 Voronezh, Russia

**Abstract** Using *X*-ray reflectometry and ultrasoft *X*-ray spectroscopy data, the work shows the possibility of controlling surface porosity using multi-stage electrochemical etching modes. It is shown how, with an increase in the porosity index of the near-surface layer, the morphology changes and the degree of oxidation of multilayer porous silicon samples increases.