

Рентгеновские и синхротронные исследования пористого кремния

© В.Н. Сивков[¶], А.А. Ломов*, А.Л. Васильев⁺, С.В. Некипелов*, О.В. Петрова

Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук,
167982 Сыктывкар, Россия

* Физико-технологический институт Российской академии наук,
117218 Москва, Россия

⁺ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

• Коми педагогический институт,
167982 Сыктывкар, Россия

(Получена 27 августа 2012 г. Принята к печати 20 октября 2012 г.)

Обсуждаются результаты комплексных исследований слоев пористого кремния разного типа проводимости, сформированных анодированием стандартных подложек Si(111) в электролите на основе плавиковой кислоты и этанола с добавлением 5% йода и выдержанных длительное время на атмосфере. Измерения проводились методами растровой электронной микроскопии, высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Определены структурные параметры слоев (толщина, деформация и пористость), а также атомный и химический состав поверхности пористого кремния. Установлено, что на поверхности кремниевого скелетона формируется слой оксида толщиной 1.5–2.3 нм. Ближняя тонкая структура Si 2*p*-спектра поглощения этого слоя соответствует тонкой структуре 2*p*-спектра хорошо координированного SiO₂. При этом тонкая структура в области Si 2*p*-края поглощения кремниевого скелетона идентична структуре 2*p*-спектра поглощения кристаллического кремния.

1. Введение

Пористый кремний (ПК) и другие пористые полупроводниковые материалы представляют большой фундаментальный и прикладной интерес в связи с проявлением в них как квантово-размерного эффекта, так и с простотой управления параметрами пор и пористого скелетона [1]. Это привело к появлению большого числа публикаций по развитию технологий получения ПК и исследованию его структуры и физических свойств. Стимулом для активного изучения ПК являются широкие перспективы его практического использования в оптоэлектронике и фотонике [2], сенсорных системах [3], биотехнологии и медицине [4].

Несмотря на активное изучение ПК, к настоящему времени имеется достаточно много открытых вопросов, связанных как с технологией получения ПК, так и с диагностикой физико-химических свойств этого 3D стохастического локально-неоднородного материала. В частности, является актуальным воздействие йода на процесс анодирования [5] и на структурные параметры ПК [6], а также получение детальной информации о характеристиках поверхности ПК. Для решения этой задачи необходимо использовать набор взаимодополняющих методов исследования. В настоящей работе проводятся комплексные исследования слоев ПК, приготовленных в единых условиях электрохимического травления (ЭХТ), на подложках *p*⁺- и *n*⁺-типов проводимости с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ), методов полного внешнего отражения (ПВО), двухкристалльных кривых дифракционного отражения (КДО) и

ультрамягкой рентгеновской (УМР) спектроскопии с применением синхротронного излучения (СИ). В литературе имеются отдельные данные по изучению ПК указанными выше методами в применении к образцам ПК, приготовленным в различных условиях ЭХТ [7–12]. Представляется актуальным проведение комплексного сравнительного анализа данных, полученных этими методами, применительно к каждому из образцов с разными характеристиками. При этом особое внимание акцентируется на изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров (*X-ray photoelectron spectra*, XPS) и ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (*near edge fine X-ray absorption structure*, NEXAFS) в области Si 2*p*-порога ионизации. Это обусловлено тем, что возможности рентгеновских дифракционных методов исследования структуры ПК ограничены и не позволяют характеризовать поверхность кристаллитов, составляющих кремниевый скелетон. Однако образование соединений в процессе ЭХТ и оксидов на его поверхности могут заметно изменять физические свойства ПК. Тогда как методы УМР спектроскопии перспективны для изучения поверхности ПК, поскольку дают возможность исследовать изменения состава приповерхностных слоев с глубиной в наноразмерной шкале, получать информацию о ближайшем окружении поглотившего рентгеновский квант атома и тестировать изменение атомного и химического состава поверхности ПК с глубиной без ее разрушения и модификации [13]. Наряду с этим NEXAFS-исследования совместно с XPS-измерениями позволяют определить эффективную толщину оксида на поверхности кремниевого скелетона и оценить при сопоставлении с данными РЭМ, КДО

[¶] E-mail: svn@dm.komisc.ru

Условия анодирования и структурные параметры пористых слоев кремния

№ образца	Ориентация и тип подложки	Электролит	J , мА	t , мин	L , мкм	$\Delta d/d$, 10^{-4}	P , %	$d_{\text{эф}}$, нм
1	Si(111), p^+	HF + CH, 1 : 1	50	1	7.1(1)	8.8(3)	36(3)	2.1(1)
2	Si(111), p^+	HF + CH, 1 : 1 + J	50	1	1.7(1)	8.5–11.5	~ 60	2.4(1)
3	Si(111), n^+	HF + CH, 1 : 1	50	1	6.0(1)	8.6(3)	26(3)	1.5(1)
4	Si(111), n^+	HF + CH, 1 : 1 + J	50	1	6.9(1)	3.8(3)	58(5)	2.1(1)

и ПВО характерные размеры структурных элементов кремниевого скелетона, ответственных за проявление квантово-размерных свойств ПК.

2. Методы исследования

Образцы для исследования были приготовлены методом ЭХТ в режиме анодирования при одних и тех же условиях в виде слоев пористого кремния n^+ -типа проводимости (Si(111) (Sb) с удельным сопротивлением $\rho \approx 0.01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и p^+ -типа проводимости (Si(111) (B), $\rho \approx 0.005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Анодирование осуществлялось в течение $t = 1$ мин при постоянном токе $J = 50 \text{ мА/см}^2$ во фторопластовой двухкамерной ячейке с платиновыми электродами. Травление поверхности подложки кремния происходило через диафрагму диаметром 10 мм. Электролитом служил раствор на основе этанола и плавиковой кислоты: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HF}(49\%) = 1:1$ как с добавлением 5% раствора йода, так и без него. Технологические режимы анодирования представлены в таблице.

Рентгенодифракционные и рефлектометрические исследования выполнялись на трехкристальном рентгеновском спектрометре ТРС-1. Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$). От образцов записывались двухкристальные кривые дифракционного отражения Si(111) в геометрии Брэгга в схеме $(n, -n)$ с шагом $\Delta\vartheta = 1''$. Для контроля были проведены дифракционные исследования исходной подложки кремния. Запись кривых полного внешнего отражения проходила в режиме $\vartheta/2\vartheta$ -сканирования образца с шагом $10''$. Для уменьшения вклада в регистрируемый сигнал интенсивности диффузного рассеяния выходная щель коллиматора была равна 20 мкм, а щель перед детектором — 120 мкм.

Контроль толщины пористых слоев и особенностей их структуры осуществлялся методом растровой электронной микроскопии. РЭМ изображения образцов получены на микроскопе JEOL JSM 7401F при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Результаты измерения толщин представлены в таблице.

NEXAFS измерения ПК в области Si $2p$ -края поглощения и обзорные исследования в широком интервале

энергий проводились методом полного электронного выхода (Total electron yield, TEY) с использованием синхротронного излучения русско-германского канала выхода и монохроматизации СИ на BESSY-II [14]. Энергетическое разрешение при изучении NEXAFS Si $2p$ -спектров поглощения составляло 0.05 эВ, а точность привязки элементов NEXAFS по энергии не хуже 0.1 эВ. Нормировка спектров проводилась путем деления сигнала TEY образца на сигнал TEY от слоя чистого золота. XPS исследования ПК проводились с применением электронного анализатора PHIIBOS HSA3500 для энергии квантов падающего рентгеновского излучения 250–1000 эВ с энергетическим разрешением от 0.2 до 0.4 эВ соответственно. Энергетическая привязка спектров осуществлялась с помощью Au $4f_{7/2}$ -линии (84.0 эВ).

3. Экспериментальные результаты

Перечень исследованных образцов ПК и условия их приготовления сведены в таблице. Там же указаны структурные параметры слоев ПК и эффективные толщины слоя оксида $d_{\text{эф}}$ на его поверхности, полученные методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и УМР-спектроскопии.

3.1. Дифрактометрия

На рис. 1 показаны двухкристальные кривые КДО образцов ПК, сформированных на обоих типах подложек с добавлением в электролит йода и без него. Коэффициент отражения указан в абсолютных единицах. Видно, что помимо брэгговского максимума S от кремниевой подложки на кривых наблюдаются интенсивные и достаточно узкие максимумы PS от слоя пористого кремния (3, 5 и 6). Анализ формы и интенсивности этих максимумов показывает, что сразу после травления на поверхности подложки сформированы слои ПК толщиной в несколько микрон. Отметим, что ширина дифракционного максимума от слоя ПК всех образцов равна $10''$ – $11''$ и практически совпадает с соответствующим значением для исходной подложки

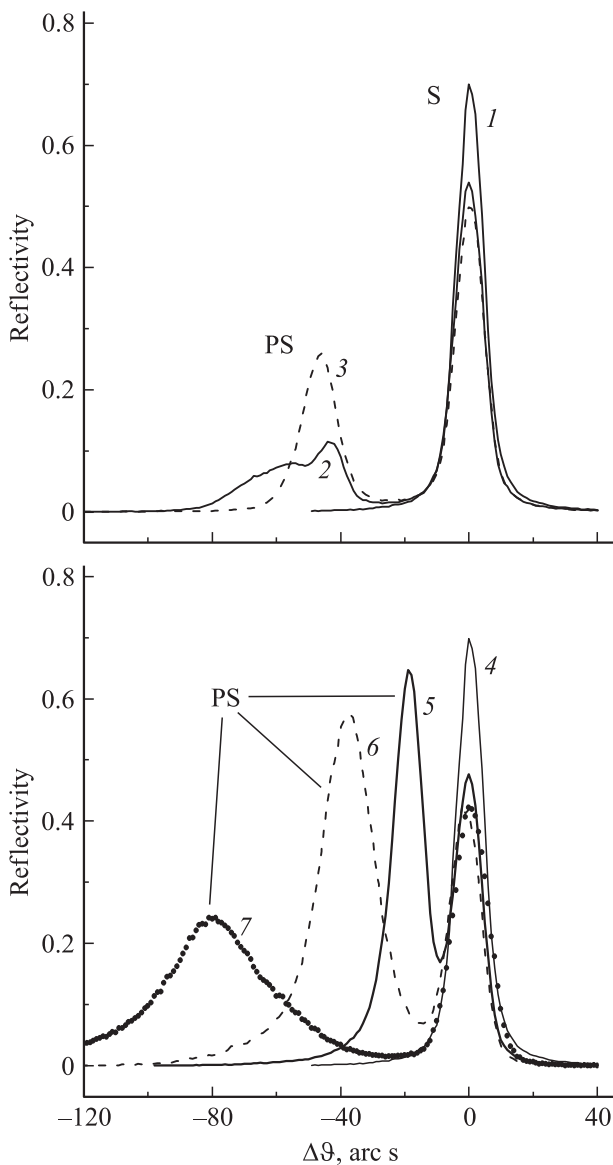


Рис. 1. Экспериментальные кривые дифракционного отражения от образцов пористого кремния на подложках Si(111), легированных бором (1–3) и сурьмой (4–7). Исходная подложка (1, 4), анодирование с добавлением йода (2, 5), анодирование без йода (3, 6), с добавлением йода и после хранения в течение года в атмосфере лаборатории (7).

Si(111) (кривая 1). Вместе с высоким коэффициентом отражения (до 65% для кривой 5) это свидетельствует о высоком структурном совершенстве ПК по глубине слоя. Следовательно, по толщине слоя, равной нескольким длинам экстинкции ($l_{ex} = 1.5 \mu\text{м}$ для отражения Si(111) в геометрии Брэгга), сохраняются постоянное межплоскостное расстояние d_{PS} и высокая когерентность кристаллитов кремниевого скелетона. Добавление в электролит йода при анодировании подложки p^+ -типа проводимости (образец 2) привело к образованию неоднородно деформированного слоя, обнаруживаемого по появлению на КДО двух широких дифракционных пиков

(кривая 2 на рис. 1). В нашем исследовании, как и в большинстве случаев при изучении симметричных отражений, величина межплоскостного расстояния в пористом слое d_{PS} увеличена (см. таблицу) относительно межплоскостного расстояния для подложки d на величину $\Delta d/d = -\Delta\vartheta_{PS} \text{ctg } \vartheta_B$, где $\Delta\vartheta_{PS} = \vartheta - \vartheta_B$ — угловое смещение пика от слоя ПК относительно подложки, ϑ_B — угол Брэгга. В работе [7] было показано, что при данном режиме травления в стандартном электролите толщина слоя ПК составляет $\sim 6 \mu\text{м}$. Из рис. 1 (кривые 2 и 5) видно, что добавление йода в раствор значительно влияет на структурные параметры ПК. Так, кроме отмеченной выше неоднородности слоя ПК образца 2 и высокого структурного совершенства образца 4, наблюдается уменьшенный коэффициент поглощения для пика S от подложки, минимальная деформация в случае анодирования образца 4 и его более значительная деформация после длительного хранения в атмосфере лаборатории (кривая 7 на рис. 1). Для выяснения структурных особенностей рассмотрим результаты измерения пористости и толщины слоев ПК методами ПВО и РЭМ.

3.2. Рефлектометрия

Кривые ПВО от исследованных образцов ПК представлены на рис. 2. Видно, что на кривых от всех образцов характерны „скачки“ интенсивности при углах, меньших критического угла $\vartheta_{c, Si}$ для объемного Si. Это означает, что приповерхностный слой характеризуется меньшей плотностью по сравнению с исходной кремниевой подложкой (кривая 1). Отметим, что на поверхности исследуемых образцов присутствовали остатки чистой подложки, которые не удалось убрать без потери образца. Эти небольшие участки исходной подложки при скользющем падении излучения дают вклад в рассеяние, что проявляется в наличии „скачков“ интенсивности в районе критического угла ПВО для объемного кремния. Для оценки величины пористости (см. таблицу) слоев P мы воспользовались подходом, описанным в работе [7]. Из анализа кривых ПВО видно, что добавление йода в электролит позволяет получить слои ПК с пористостью 60% и более для подложек как p^+ , так и n^+ -типа проводимости. Анодирование в стандартном электролите (штриховые линии на рис. 2) формируют слои на подложках p^+ -типа с более высокой пористостью. Этот результат находится в полном соответствии с литературными данными, объясняющими процессы порообразования наличием дырочной проводимости. Добавление йода [5] вызывает, по-видимому, из-за адсорбции его на поверхности кремния наведение дополнительного положительного заряда в подложках p^+ -типа и инвертирование типа носителей заряда для подложек n^+ -типа. В результате появления дополнительных дырок возрастает пористость слоев. После длительного хранения в атмосфере лаборатории (кривая 6 на рис. 2) образца 4 величина критического угла увеличивается вследствие поглощения из атмосферы влаги, различных

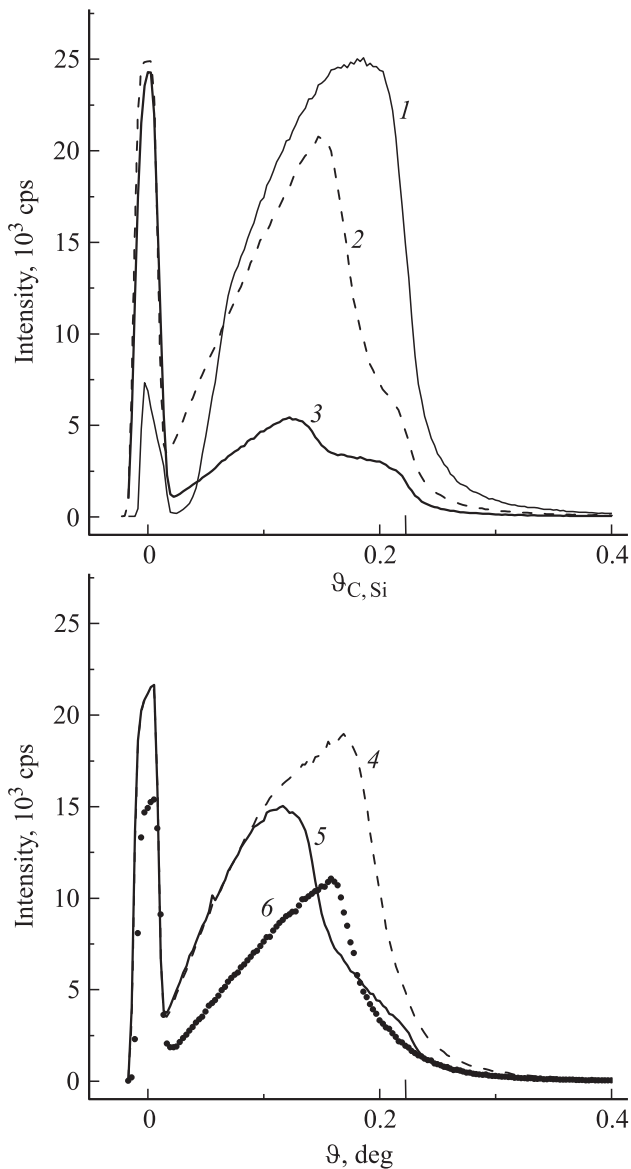


Рис. 2. Экспериментальные кривые ПВО от образцов пористого кремния на подложках Si(111), легированных бором (1–3) и сурьмой (4–6). Исходная подложка кремния (1), анодирование с добавлением йода (3,5), анодирование без йода (2,4), с добавлением йода и после хранения в течение года в атмосфере лаборатории (6). $\vartheta_{C, Si}$ — критический угол ПВО для кремния.

загрязнений, образования оксида на поверхности ПК. Естественно, что этот эффект проявляется сильнее для слоев с более высокой пористостью. Результат находится в полном соответствии с наблюдаемым методом КДО значительным увеличением деформации в слое пористого кремния (рис. 1).

3.3. Микроскопия

Анализ изображений сколов образцов показывает, что на поверхности исследуемых образцов были сформиро-

ваны пористые слои. Значения величин толщин L приведены в таблице. За исключением образца 3, для которого толщина пористого слоя оказалась равной 1.7 мкм, толщина пористых слоев для остальных образцов составляет прогнозируемую величину 6–7 мкм. На рис. 3 показаны фрагменты изображений поверхности (1) и скола (2) образца 4, полученного при добавлении йода в электролит. Видна типичная для поверхности образца с ориентацией (111) ветвистая система пор. Анализ снимков показывает, что пористость имеет величину $\sim 50\%$. Поры диаметром 3–5 нм и длиной $l \approx 30$ нм ветвятся вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. При этом линейные размеры структурных элементов ПК ограничены соседними порами, а их значения варьируются в широких пределах 5–50 нм. Именно эти наноразмерные структуры, которые представляют собой элементы структуры кремниевого скелетона в оксидной оболочке, определяют квантово-размерные свойства ПК. Для изучения атомного и химического состава этих структур и определения

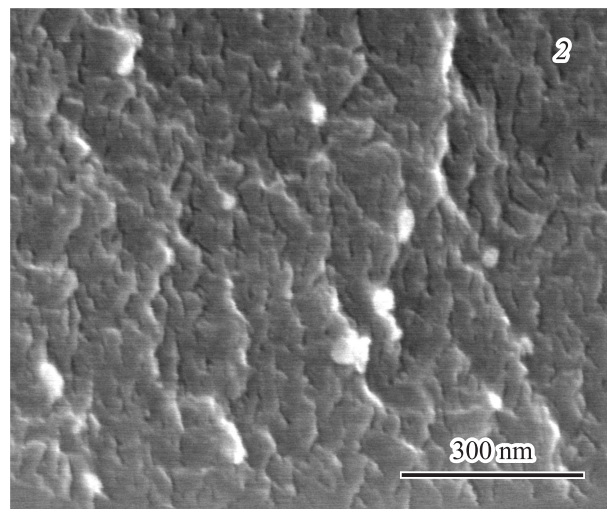
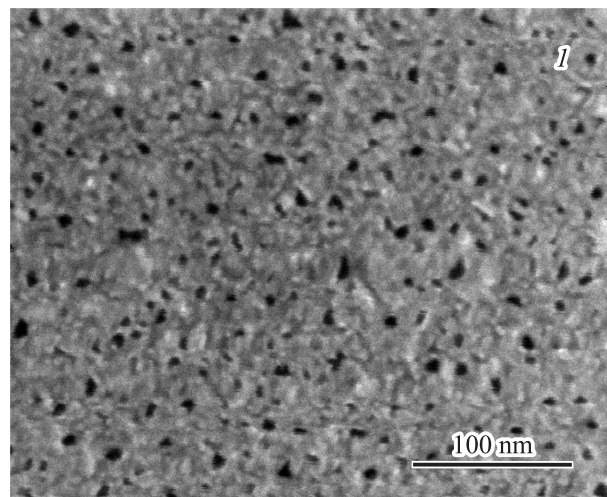


Рис. 3. Фрагменты РЭМ-изображений поверхности (1) и скола (2) образца пористого кремния Si(111) (Sb), полученного анодированием с добавлением йода.

толщины оксидной оболочки были использованы методы УМР-спектроскопии.

3.4. NEXAFS-спектроскопия

Полученные NEXAFS Si 2*p*-спектры от исследованных образцов ПК приведены на рис. 4, из которого видно явное сходство ближней тонкой структуры этих спектров. NEXAFS Si 2*p*-спектров поглощения ПК может быть разделена на две области 99–103 и 103–110 эВ и состоит из дублетных полос поглощения (*a*₁*a*₂), (*b*₁*b*₂), (*c*₁*c*₂), (*d*₁*d*₂) и *e*_{1,2} с расщеплением 0.55–0.63 эВ, близким к разности (0.61 эВ) энергий связей Si 2*p*_{3/2}- и Si 2*p*_{1/2}-атомных уровней. По форме спектров и энергетическим положениям элементов тонкой структуры первая область NEXAFS может быть определено идентифицирована как структура, связанная с кристаллическим кремнием (полосы *a*–*c*), а вторая — с кристаллическим оксидом кремния SiO₂ (полосы *d*–*e*) [15–18]. Это позволяет утверждать, что на поверхности ПК под длительным воздействием атмосферного кислорода формируется наноразмерный слой хорошо координированного SiO₂. Поскольку сигнал ТЕУ от кремниевого скелетона формируется рентгеновскими фотоэлектронами с энергией ~ 90 эВ, прошедшими слой этого оксида, его толщина должна быть порядка длины свободного пробега ~ 1 нм этих фотоэлектронов в SiO₂ [19]. Более точные значения оксидного слоя на поверхности кремниевого скелета были измерены методом XPS.

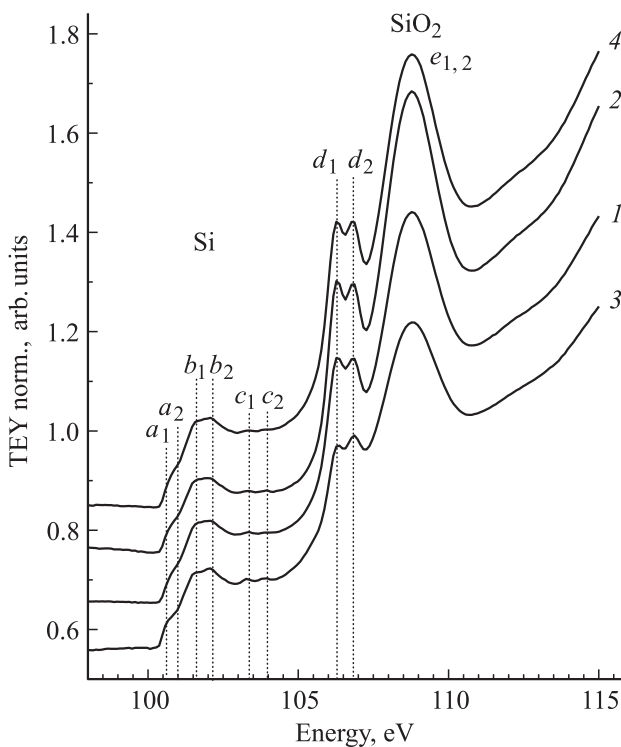


Рис. 4. NEXAFS Si 2*p*-спектры образцов пористого Si 1–4.

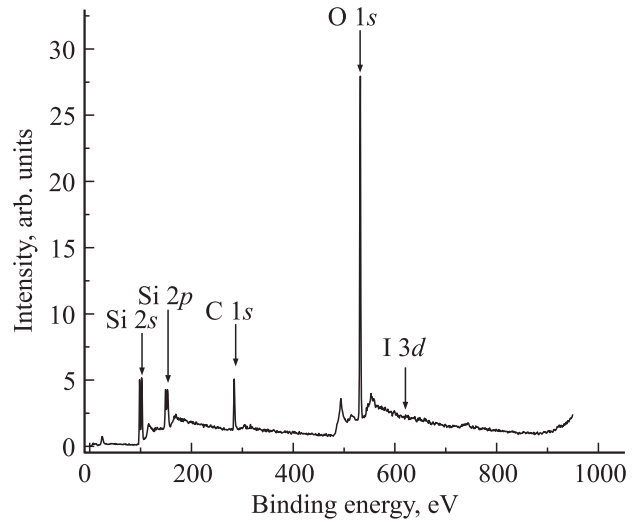


Рис. 5. Обзорный фотоэлектронный спектр образца пористого Si 4, синтезированного с добавлением йода в электролит.

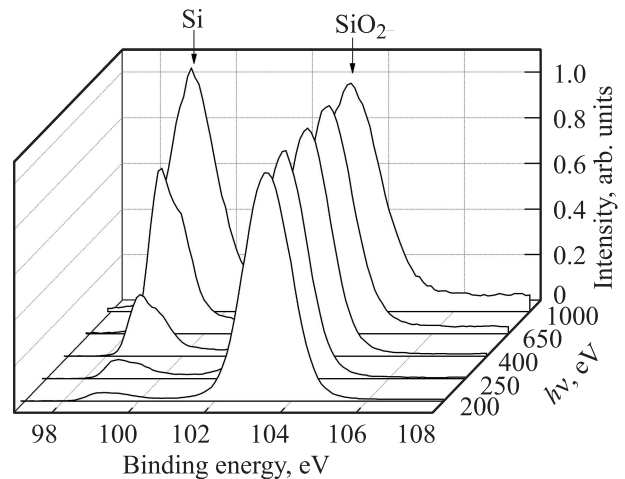


Рис. 6. Фотоэлектронные Si 2*p*-спектры образца пористого Si 4 для различных энергий падающих рентгеновских квантов. Спектры нормированы на интенсивность пика оксида кремния. Стрелками соответственно обозначены положения энергии связи в кристаллическом кремнии и SiO₂.

3.5. XPS-спектроскопия

XPS-исследования ПК проводились с целью выяснения наличия йода в кремниевом скелетоне и оценки толщины оксидного слоя на его поверхности. В первом случае для получения обзорных спектров использовалось синхротронное излучение с энергией 1000 эВ, во втором случае измерения проводились также для энергий квантов 250, 400 и 650 эВ. Обзорные XPS-спектры всех изученных образцов независимо от типа проводимости и наличия в растворителе йода характеризуются одинаковым набором характерных пиков и отсутствием особенностей, связанных с атомами йода. На рис. 5 представлен обзорный фотоэлектронный спектр

на примере образца ПК № 4 для энергии первичного излучения $h\nu = 1000$ эВ. Спектр содержит пики, соответствующие эмиссии фотоэлектронов с внутренних уровней атомов кислорода ($1s$) и кремния ($2s$ и $2p$) в составе ПК, а также углерода ($1s$), из углеродных загрязнений, присутствующих на поверхности образца. На рис. 6 представлены XPS Si $2p$ -спектры образца ПК № 4 для разных энергий рентгеновских квантов $h\nu$, нормированных по интенсивности на фотоэлектронный пик SiO_2 . Положение основных пиков соответствует известным из литературы энергиям связи $2p$ -электронов атомов кремния в чистом кремнии ($E_1 = 99.8$ эВ) и окисле кремния ($E_2 = 103.3$ эВ) [20]. Присутствие пиков, характерных как для чистого кремния, так и для оксида, подтверждает данные NEXAFS-измерений, что на поверхности ПК находится слой SiO_2 . При этом толщина слоя сравнима с длинами свободного пробега электронов в оксиде кремния с энергиями, равными разности $h\nu$ и E_1 , которые составляют 0,88, 1,27, 1,9 и 2,72 нм для энергий квантов 250, 400, 650 и 1000 эВ соответственно [19]. На рис. 6 хорошо видно, что происходит быстрый рост интенсивности пика кристаллического кремния с увеличением энергии рентгеновского кванта, связанный с ростом длины свободного пробега фотоэлектронов в оксидном слое на поверхности ПК. Принимая во внимание малую толщину оксидного слоя, можно пренебречь изменением интенсивности СИ в этом слое при анализе изменений сигнала XPS от кристаллического кремния. При условии однородности слоя и предположения равенства плотностей оксидного слоя и кремния в ПК плотностям массивных материалов отношение интенсивностей фотоэлектронов из Si (I_1) и SiO_2 (I_2) с заданной энергией, вылетающих по нормали к поверхности ПК, может быть представлено в виде

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \lambda_1}{n_2 \lambda_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{\lambda_1}\right) \right) \frac{\exp(-d_{\text{eff}}/\lambda_2)}{1 - \exp(-d_{\text{eff}}/\lambda_2)}, \quad (1)$$

где λ_1 и λ_2 — длины свободного пробега электрона, зависящие от энергии рентгеновского фотоэлектрона, а n_1 и n_2 — концентрации атомов кремния в массивных кремнии и SiO_2 соответственно. Так как толщина пористого кремния L , согласно данным КДО, составляет несколько микрометров, а λ_1 несколько нанометров, то соответствующей экспонентой в (1) можно пренебречь. Принимая во внимание, что $n_2/n_1 = 0.633$, из (1) можно найти эффективную толщину оксидного слоя на поверхности ПК:

$$d_{\text{eff}} = \lambda_2 \ln \left(1 + \frac{\lambda_1 I_2}{0.633 \lambda_2 I_1} \right). \quad (2)$$

С использованием соотношения (2) были рассчитаны значения эффективных толщин для всех исследованных образцов для разных энергий падающего синхротронного излучения. Значения полученных толщин оксидного слоя приведены в таблице, из которой видно, что эффективные толщины слоя SiO_2 имеют близкие значения и варьируются в интервале 1.5–2.4 нм.

4. Заключение

Исследования реальной структуры (методом КДО, ПВО, РЭМ) и атомного состава (методом NEXAFS и XPS) слоев пористого кремния, сформированных на стандартных подложках кремния, легированных сурьмой и бором методом анодирования в стандартном электролите без и с добавлением 5% раствора йода, показали качественное различие в порообразовании на подложках с различным типом проводимости. Толщина слоев ПК составляет величину около 6–7 мкм и практически не зависит для образцов n -типа проводимости от присутствия йода в электролите, в отличие от пористости слоев, которые увеличиваются в 2–3 раза. При этом деформация кремниевого скелетона оказывается зависимой от типа проводимости: для слоев пористого кремния p^+ -типа проводимости незначительно возрастает, а для n^+ -типа проводимости уменьшается в ~ 2 раза. Показано, что добавление в электролит раствора йода существенно меняет реальную структуру слоев ПК, вероятно, за счет наведения в подложке дополнительных носителей тока. В частности, ПК, полученный анодированием подложек Si(111)(Sb) с добавлением йода, имеет большую пористость, меньшую среднюю деформацию и большую однородность по глубине. При этом избыток носителей при прочих равных условиях приводит к формированию неоднородных пористых слоев на подложках Si(111) (В). Проведенные исследования не выявили изменений химического состава пористых слоев и их толщины при добавлении йода в электролит. Исследования методами NEXAFS и XPS спектроскопии показали наличие на поверхности кремниевого скелетона тонкого слоя оксида кремния SiO_2 , толщина которого варьируется в пределах 1.5–2.4 нм, и отсутствие атомов йода в ПК. При этом тонкая структура Si $2p$ -спектров поглощения кремниевого скелетона совпадает со структурой спектра кристаллического кремния. Измеренное значение эффективной толщины оксида кремния на поверхности ПК позволяет оценить реальные размеры структурных элементов кремниевого скелетона, заключенных между порами в ПК, используя данные электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы русско-германской лаборатории на BESSY II и при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-02-00445-а, 10-02-00527-а и 12-02-00088-а), программы президиума РАН 12-П-1-1014, программы фундаментальных исследований УрО РАН 12-У-1-1010.

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

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57** (10), 1046 (1990).
- [2] L.T. Canham, T.I. Cox, A. Loni, A.J. Simons. Appl. Surf. Sci., **102**, 436 (1996).

- [3] G. Korotchenkov, B.K. Cho. *Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci.*, **35**, 1 (2010).
- [4] H. Foll, M. Leisner, A. Cojocaru, J. Carstensen. *Materials*, **3**, 3006 (2010).
- [5] Т.В. Волошина, Т.Н. Заварицкая, И. В. Кавецкая, В.А. Караванский, Д.А. Ромашов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **69** (2), 238 (2002).
- [6] А.С. Воронцов, Л.А. Осминкина, А. Е. Ткаченко, Е.А. Константинова, В.Г. Еленский, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **41** (8), 972 (2007).
- [7] А.А. Ломов, В.А. Бушуев, А.А. Карцев, В.А. Караванский, А.Л. Васильев. *Кристаллография*, **54** (3), 410 (2009).
- [8] F. Boscherini. *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, ed. by C. Lamberti (Elsevier, 2008) p. 289.
- [9] R.R. Kunz, P.M. Nitishin, H.R. Clark, M. Rothschild, B. Ahern. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1766 (1995).
- [10] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [11] Y. Chao. *Comprehensive Nanosci. Technol.*, **1**, 543 (2011).
- [12] T. van Buuren, Y. Gao, T. Tiedje, J.R. Dahn, B.M. Way. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3013 (1992).
- [13] J. Stohr. *NEXAFS spectroscopy* (Berlin, Springer, 1992).
- [14] S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov, R. Follath, S.A. Gorovikov, R. Puttner, J.-S. Schmidt, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, W. Gudat, G. Kaindl. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **505**, 718 (2003).
- [15] О.А. Ершов, А.П. Лукирский. *ФТТ*, **8**, 2137 (1966).
- [16] F.C. Brown, O.P. Rustgi. *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 497 (1972).
- [17] M. Kasrai, Z. Yin, G. Bancroft, K.H. Tan. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 2694 (1993).
- [18] L.A.G. Garvie, P.R. Buseck. *American Mineralogist*, **84**, 946 (1999).
- [19] NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database (<http://www.nist.gov/srd/nist71.cfm> 3)
- [20] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by J. Chastain, R.C. King (Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1992).

Редактор Т.А. Полянская

X-ray and Synchrotron Studies of Porous Silicon

V.N. Sivkov, A.A. Lomov*, A.L. Vasil'ev⁺,
C.B. Nekipelov*, O.V. Petrova

Komy Scientific Center of Ural Department
of Russian Academy of Sciences,
167982 Syctyvkar, Russia

* Physicotechnology Institute
of Russian Academy of Sciences,
117218 Moscow, Russia

+ Shubnikov Crystallographic Institute,
Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

• Komy Pedagogical Institute,
167982 Syctyvkar, Russia

Abstract The comprehensive studies results of different conductivity type porous silicon layers, formed by standard substrate Si (111) anodizing in the electrolyte based on hydrofluoric acid, ethanol and 5% iodine and after holding in air for a long time are discussed. The measurements were performed by raster electron microscopy, X-ray high-resolution diffraction and ultrasoft X-ray spectroscopy using synchrotron radiation. The layers structural parameters (thickness, strain and porosity) and porous silicon surface atomic and chemical composition were determined. It was established that on the silicon skeleton surface a silicon oxide layer with effective thickness 1.5–2.3 nm is formed. Near edge X-ray absorption fine structure of the oxide layer Si 2*p*-spectrum corresponds to the well-coordinated SiO₂ 2*p*-spectrum fine structure. And the Si 2*p*-absorption edge fine structure of the silicon skeleton is identical to the 2*p*-absorption spectrum structure of crystalline silicon.