# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

# PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2018. Т. 21, № 2. С.112—121. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-2-112-121

УДК 621.315.592

# Контактные и бесконтактные методы измерения параметров пористого кремния

© 2018 г. Н. В. Латухина<sup>1,§</sup>, С. П. Кобелева<sup>2</sup>, Г. А. Рогожина<sup>1</sup>, И. А. Шишкин<sup>1</sup>, И. В. Щемеров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Московское шоссе, д. 34, Самара, 443086, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Аннотация. Бесконтактные методы измерения параметров представляют особый интерес для наноматериалов, к которым относится и пористый кремний, так как при измерении их параметров контактными методами наноструктура может быть необратимо нарушена. Актуальным вопросом является интерпретация результатов измерений параметров наноматериалов бесконтактными методами и сопоставление их с результатами, полученные с помощью традиционных контактных методов. Контактным и бесконтактным методами проведены измерения удельного электросопротивления (УЭС) образцов монокристаллических пластин кремния с созданным на их поверхности пористым слоем различной толщины. Пористый слой создавали на поверхностях монокристаллических пластин с хорошо выраженным микрорельефом: текстурированных и шлифованных. В качестве контактного был выбран классический четырехзондовый метод с линейным расположением зондов, в качестве бесконтактного — резонаторный СВЧ–метод, основанный на явлении поглощения СВЧ–излучения свободными носителями заряда.

По результатам измерений построены карты распределения УЭС по площади образцов. Показано качественное совпадение картин распределения УЭС, полученных контактным и бесконтактным методом. Для анализа картины разброса значений удельного сопротивления по площади образцов проведено моделирование распределения поля в электролите при формировании пористого слоя в ячейке с непланарным анодом. Особенности пространственного распределения УЭС для каждого типа образцов объясняются особенностями механизма порообразования, которые, в свою очередь, задаются исходным микрорельефом поверхности и картиной распределения поля в электролите в данном конкретном случае.

**Ключевые слова:** пористый кремний, удельное электросопротивление, бесконтактный метод, четырехзондовый метод, электрохимическое травление

#### Введение

Бесконтактные методы измерения параметров представляют особый интерес для наноматериалов, к которым относится и пористый кремний, так как при измерении их параметров контактными методами наноструктура может быть необратимо нарушена. Актуальным вопросом является интерпретация результатов измерений параметров наноматериалов бесконтактными методами и сопоставление их с результатами, полученные с помощью традиционных контактных методов. Электрическое сопротивление пористого кремния может изменяться в очень широких пределах [1—3]. Это зависит как от технологии изготовления пористого слоя, так и от свойств исходного материала. Характер распределения УЭС по поверхности

Латухина Наталья Виленовна<sup>1,§</sup> — канд. техн. наук, доцент, e-mail: natalat@yandex.ru; Кобелева Светлана Петровна<sup>2</sup> канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: kob@misis.ru; Рогожина Галина А.<sup>1</sup> — ассистент, e-mail: galina\_pisarenko@mail.ru; Шишкин Иван А.<sup>1</sup> — студент, e-mail: shishkinivan9@gmail.com; Щемеров Иван Васильевич<sup>2</sup> — канд.техн. наук, инженер, e-mail: svd-i@mail.ru

§ Автор для переписки

пористого слоя напрямую связан с распространением электрического поля в электролите и на границе кремний-электролит. Процесс порообразования в кремниевых структурах при химическом и электрохимическом травлении на сегодняшний день имеет достаточно большое количество моделей, объясняющих в той или иной мере физические закономерности данного явления [1-6]. Предложен ряд физических моделей [4-9], объясняющих отдельные аспекты процессов порообразования, исходя из представлений о неустойчивости к малым периодическим возмущениям планарной границы раздела кремний-электролит в условиях электрохимического травления и локализации анодного тока на вогнутой поверхности дна прорастающих пор. Химические модели, в свою очередь, объясняют значения эффективной валентности кремния и механизмы выделения водорода, сопровождающего переход в электролит атомов кремния с поверхностного слоя [10, 11]. Авторы работ [9, 12] рассматривают вопрос участия дырок валентной зоны как необходимое условие для растворения кремния в электролитах на основе HF, а также факторы, определяющие переход от порообразования к сплошному травлению кремниевого образца. Предложена адаптированная модель (применительно к соединениям A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>) [10, 13] самоорганизующихся кооперативных реакций нуклеофильного замещения между хемосорбированными анионами и координационно-насыщенными атомами приповерхностного слоя решетки кристалла, инициируемых полем скачка потенциала на межфазной границе электролит-полупроводник. Наряду с физическими моделями, объясняющими порообразование, существует ряд исследований, затрагивающих математическое и компьютерное моделирование этого процесса [7, 8, 11-16]. Однако вопрос пространственного распределения пор по поверхности образца и влияния поля на это распределение практически остается неисследованным, хотя для приборной реализации структур с пористым кремнием этот аспект является немаловажным. В большинстве разработанных моделей порообразования не учитывается и влияние микрорельефа на поверхности кремниевой пластины, граница раздела анод—электролит обычно считается планарной.

Актуальность работы состоит в том, что получена прямая связь между распределением поля в объеме электролита, на границе раздела электролит—полупроводник и морфологией исходной поверхности с конечными характеристиками пористого слоя.

#### Образцы и методы исследования

Слой пористого кремния (ПК) на поверхности пластин создавали методом электрохимического травления в спиртово-водных растворах плавиковой кислоты в электролитических ячейках вертикального типа. Использовали пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости со шлифованной или текстурированной (покрытой четырехгранными правильными пирамидками) поверхностью. Порообразование на таких поверхностях идет преимущественно в углублениях микрорельефа [1, 17] Поверхность шлифованных пластин была ориентирована по кристаллографической плоскости (111), текстурированных — по (100). Образцы имели форму квадрата со стороной 2,5 см.

Измерение удельного электросопротивления (УЭС) образцов проводили двумя методами: классическим четырехзондовым с линейным расположением зондов и бесконтактным СВЧ-методом. Резонаторный бесконтактный СВЧ метод, основанный на явлении поглощения СВЧ-излучения свободными носителями заряда, позволяет проводить измерения, не внося загрязнений и не нарушая структуру поверхности образца. Четырехзондовый метод использовали для калибровки бесконтактного метода [18].

Принцип работы бесконтактного измерительного устройства БКИ-УЭС следующий. Генератор на основе биполярного р-п-р-транзистора типа КТ-647 создает в резонаторе стоячую волну с частотой 5 ГГц. Резонатор имеет вид прямоугольного волновода. В одной из стенок волновода имеется отверстие, через которое часть СВЧ-излучения выводится наружу при помощи установленной напротив отверстия антенны. При перекрытии отверстия полупроводником часть СВЧ-излучения поглощается свободными носителями. Регистрируя изменение мощности СВЧ-излучения внутри волновода, можно оценить концентрацию носителей заряда. Регистрацию проводили детекторным СВЧ-диодом Д602. Выходной сигнал усиливали при помощи широкополосного усилителя КР544УД2. Усиленный сигнал поступает на микроконтроллер MCX52-3 фирмы Fractal, построенный на базе модуля PIC18,. при помощи микроконтроллера которого проводится оцифровка сигнала и осуществляется связь с компьютером.

Бесконтактный СВЧ-метод является калибровочным. Это означает, что выходной сигнал, выраженный в относительных единицах, может быть пересчитан в удельное электросопротивление только по сравнению с результатами измерения образцов сходной геометрии с заранее известным значением УЭС. Измерение образцов проводили одновременно бесконтактным и четырехзондовым методом, что позволило сразу пересчитать величину выходного сигнала в единицы удельного электросопротивления. Таким образом, в использовании калибровочных образцов не было необходимости.

Измерения четырехзондовым методом проводили на установке ВИК-УЭС-А в 80 точках с шагом 2 мм по площади круга, вписанного в квадратную пластину. По результатам серии из трех измерений по каждой пластине определяли среднее значение в каждой точке и строили цветную карту (3D-изображение) распределения УЭС по поверхности образца, наглядно иллюстрирующую его неоднородность. Измерения бесконтактным методом проводили с шагом 5 мм в 20 точках вдоль диагонали квадрата.

# Моделирование распределения поля в объеме электролита при электролитическом травлении

В работе решали задачу моделирования распределения поля в электролите на границе раздела кремний-электролит, и сопоставления его с картами распределения УЭС. Исследовали двумерные электрические поля, для этого рассматривали распределение потенциала в плоскостях, перпендикулярных к электродам. До подключения внешнего источника тока в системе возникает электродный потенциал, связанный с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела полупроводник-электролит Под действием полярных молекул раствора ионы поверхностного слоя полупроводника гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на полупроводнике создает отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует выходу катионов в раствор, часть катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входит в узлы кристаллической решетки подложки, которую они покинули. При достижении равенства скоростей выхода катионов и их вхождения в подложку устанавливается динамическое равновесие. Результатом этого является возникновение двойного электрического слоя, который напоминает плоский конденсатор, одна из обкладок которого представлена поверхностью полупроводника, а другая — слоем ионов, находящихся в растворе электролита. Зависимость электродного потенциала от концентрации катионов в растворе и температуры описывается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)},\tag{1}$$

где  $\phi^0$  — стандартный электродный потенциал; n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; a(ax), a(red) — активности окисленной и восстановительной формы соответственно; T — температура.

При подключении системы к внешнему источнику напряжения начинается протекание тока через электролитическую ванну, что приводит к сдвигу потенциалов от их равновесных значений, т. е. к поляризации электродов. В результате химической поляризации электродов возникает гальванический элемент, электродвижущая сила (ЭДС) которого имеет направление, противоположное внешней ЭДС. Таким образом, в общем случае напряжение, при котором будет происходить электролиз, складывается из ЭДС поляризации, анодного и катодного перенапряжения, омического падения напряжения на электролите. В рассматриваемом случае на границе электрод—электролит реакция электролиза настолько велика, что пренебрегаем влиянием кинетики электрода, поэтому разность потенциалов на границе практически не отклоняется от своего равновесного значения. Другими словами, нет активационного перенапряжения, и, следовательно, распределение тока зависит только от геометрии анода и катода. Анод для случая текстурированной поверхности представляли в виде регулярной последовательности одинаковых правильных треугольников, для случая шлифованной поверхности — в виде нерегулярной последовательности разноразмерных треугольников.

Компьютерное моделирование поля проводили с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics (для моделирования электрохимических ячеек). Начальные условия были следующими: электролит считали электронейтральной, несжимаемой жидкостью, изменение состава которой пренебрежимо мало, турбулентность отсутствует, P = 1 атм., T = 293 К, параметры  $\rho$  и  $\mu$  — const.

При построении компьютерной модели для определения зависимости диффузионного тока от концентрации ионов и напряженности электрического поля в электролите использовали уравнение Нернста—Планка:

$$J_{\rm m} = -D\nabla c - U_{\rm m} ZF c \nabla \phi, \qquad (2)$$

где  $J_{\rm m}$  — плотность потока моля ионов, моль · с<sup>-1</sup> · см<sup>-2</sup>; D — коэффициент диффузии, см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>; с — концентрация ионов, моль · см<sup>-3</sup>;  $U_{\rm m}$  — подвижность ионов для моля ( $U_{\rm m}=D/RT$ ), см<sup>2</sup> · моль · с<sup>-1</sup> · Кл<sup>-1</sup> · В<sup>-1</sup>; Z — зарядовое число; F — постоянная Фарадея, Кл · моль <sup>-1</sup> ( $F=eN_{\rm a}$ ), напряженность поля выражена через градиент потенциала.

Плотность тока в электролите  $j_l$  на электроде  $j_s$  можно определить из следующих уравнений

$$j_1 = -\delta_1 \nabla \phi_1, \tag{3}$$

$$j_{\rm s} = -\delta_{\rm s} \nabla \phi_{\rm s}, \tag{4}$$

где  $\delta_l, \delta_s$  — заданная в модели проводимость вещества в электролите и на электроде соответственно.

Результаты расчета представляли в виде карт векторного поля плотности тока в плоскости, перпендикулярной к поверхности пластин. Поскольку напряженность электрического поля и плотность тока связаны простыми соотношениями вида (3) и (4), построенные карты векторного поля плотности тока будут идентичны картам распределения поля в электролите.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты измерения УЭС четырехзондовым методом приведены в табл. 1. На рис. 1, *а*—*в* представлены экспериментальные карты распределения УЭС по площади образцов с пористым слоем, сформированным на текстурированной поверхности при разном времени травления.

Измерения показали, что среднее УЭС исходной пластины с текстурированной поверхностью составляет  $1.96 \pm 0.12$  Ом · см, при этом разность между максимальным и минимальным значением УЭС — 1 Ом · см, т. е. более 50 % от среднего значения. Области разного цвета (с различным значением УЭС) занимают примерно равные площади и распределены по поверхности пластины практически равномерно. Образование пористого слоя приводит к увеличению среднего значения УЭС и несколько повышает однородность его распределения по площади образца. После формирования пористого слоя в течение 5 мин среднее значение УЭС увеличивается до  $3,20 \pm 0,11$  Ом · см, разность между максимальным и минимальным значением УЭС уменьшается до 22 % для максимального, и площадь однородных областей заметно увеличивается (см. рис. 1, б). Для образца со слоем ПК, сформированным в течении 10 мин, однородность УЭС еще больше увеличивается, хотя среднее значение уменьшается

до 2,10 ± 0,34 Ом · см (см. рис. 1, в). При этом режиме травления высота пирамидок выравнивается, так как почти все мелкие пирамидки растравливаются, образуя пористый слой, окружающий более крупные [19]. Увеличение времени травления до 15 мин приводит к тому, что области одинаковых значений УЭС опять дробятся на более мелкие, но среднее значение УЭС еще уменьшается (рис. 1, г). Здесь вместо увеличения глубины пор начинается растворение крупных пирамидок, что приводит к сглаживанию рельефа. При этом для всех образцов после травления наблюдается нарушение симметрии в распределении сопротивления: с одного края пластины УЭС больше, чем с противоположного. Это видно и в распределении УЭС вдоль диагонали квадрата, построенного по результатам измерений бесконтактным методом (рис. 2), т. е. прослеживается корреляция между данными контактных и бесконтактных измерений (см. табл. 1 и 2). Нарушение симметрии связано с влиянием силы тяжести на транспорт ионов в электролите при вертикальном расположении пластины в электролитической ячейке. К тому же и контактный, и бесконтактный методы показывали, что сопротивление на краях пластин меньше, чем в центре, что также согласуется с распределением поля в электролите, полученным моделированием (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в центре пластины максимальна составляющая вектора плотности тока, перпендикулярная к плоскости пластины, а ближе к краям пластины увеличивается касательная составляющая. Раз-

ность потенциалов между центральной и краевы-

ми областями составляет более 10 В. Это приводит

к тому, что в центральной области образование Таблица 1

Образц	Тип поверхности	Время травления, мин	$ ho_{max},  ho_{M} \cdot cM$	ρ <sub>min</sub> , Ом∙см	$ ho_{ m cpedh.}$ , Ом $\cdot$ см	$(\rho_{\rm max} - \rho_{\rm min})/\rho_{\rm cpegh.}$	СКО ∆р, Ом∙см	$\overset{\Delta\rho/\rho_{\rm cpeqh.},}{\overset{\%}{\sim}}$
T0	Исходная текстурированная	—	2,3	1,3	2	0,5	0,13	7
T5	Текстурированная с пористым слоем	5	3,5	2,8	3,2	0,22	0,12	4
T10	Текстурированная с пористым слоем	10	2,4	1,95	2,1	0,21	0,09	5
$\mathbf{Sh0}$	Исходная шлифованная		2,1	1,3	1,6	0,57	0,12	8
Sh1	Шлифованная с пористым слоем	5	2,5	1,8	2,2	0,32	0,13	6
Sh2	Шлифованная с пористым слоем	10	2,23	1, 01	1,9	0,63	0,15	8
Sh3	Шлифованная с пористым слоем	15	4,00	1,8	2,3	0,96	0,4	17
Sh3 (часть)	Шлифованная с пористым слоем	15	4,00	3,4	2,3	0,26	—	_

Параметры образцов по результатам измерения четырехзондовым методом [Specimen parameters as measured by four-probe technique]



Рис. 1. Распределение УЭС по поверхности текстурированных образцов по измерениям четырехзондовым методом: a -исходная текстурированная поверхность,  $\rho_{cpedH} = 2 \pm 0,13$  Ом · см;  $\delta - r -$ поверхность с пористым слоем, сформированным в течение 5 (b), 10 (B) и 15 (r) мин ( $\delta - \rho_{cpedH} = 3,2 \pm 0,11$  Ом · см;  $B - \rho_{cpedH} = 2,13 \pm 0,09$  Ом · см;  $r - \rho_{cpedH} = 3,1 \pm 0,5$  Ом · см)

Fig. 1. Four-probe technique electrical resistivity distribution over textured specimen surface: (a) initial textured surface,  $\rho_{av} = 2 \pm 0.13$  Ohm  $\cdot$  cm; ( $\delta$ -r) surface with a porous layer formed over ( $\delta$ ) 5, (B) 10 and (r) 15 min ( $\delta - \rho_{av} = 3.2 \pm 0.11$  Ohm  $\cdot$  cm;  $B - \rho_{av} = 2.13 \pm 0.09$  Ohm  $\cdot$  cm;  $r - \rho_{av} = 3.1 \pm 0.5$  Ohm  $\cdot$  cm)

щелевидных пор идет интенсивнее, толщина пористого слоя здесь больше, чем на краях, поэтому УЭС выше.

Анализ аналогичных данных, полученных для образцов со шлифованной поверхностью (рис. 4—6), дал несколько иные результаты. По данным контактного четырехзондового метода, параметр, характеризующий разность между максимальным и минимальным значением УЭС, как и среднеквадратичное отклонение **(СКО)** для образцов с исходной текстурированной и исходной шлифованной поверхностями примерно одинаковы. Так, ( $\rho_{max} - \rho_{min}$ )/ $\rho_{cpeдh} =$ = 0,57 и 0,5 для текстурированной и шлифованной поверхности соответственно, СКО для шлифованной

Таблица 2

r		r		r	r	T	1	1
Образц	Тип поверхности	Время трав- ления, мин	$ ho_{max},  ho_{M} \cdot c_{M}$	ρ <sub>min</sub> , Ом∙см	$\begin{array}{c} \rho_{\mathrm{средн.}}\\ \mathbf{O}\mathbf{M}\cdot\mathbf{C}\mathbf{M} \end{array}$	$\frac{(\rho_{\rm max}-\rho_{\rm min})}{\rho_{\rm cpeqh.}}$	СКО ∆р, Ом · см	$\overset{\Delta \rho / \rho_{\rm cpeqh.}}{\%},$
2T	Текстурированная с пористым слоем	10	3,5	2,2	2,8	0,48	0,5	15
9T	Текстурированная с пористым слоем	15	2,9	1,7	2,2	0,5	0,3	14
Sh1	Шлифованная с пористым слоем	10	4,6	1,5	1,8	1,7	0,4	19
Sh1 (без выброса)	Шлифованная с пористым слоем	10	1,9	1,5	1,7	0,25	0,14	8

Параметры образцов по результатам измерения бесконтактным методом [Specimen parameters as measured by contactless technique]



Рис. 2. Распределение УЭС построенное по измерениям бесконтактным методом вдоль диагонали квадрата текстурированных образцов со слоем ПК, сформированным после травления в течение 10 (а) и 15 (б) мин

Fig. 2. The resistivity distribution constructed by measurements by the contactless method along the diagonal of the square of textured samples with a layer of porous silicon formed after etching for (a) 10 and ( $\delta$ ) 15 min поверхности составляет 8 %, для текстурированной — 7 % (см. табл. 1). Однако в распределении областей с различным УЭС по поверхности шлифованного образца уже наблюдается неравномерность в отличие от примерно равномерного распределения в случае текстурированного образца, и этот «краевой эффект» не может объясняться влиянием силы тяжести, как в случае травленых образцов.

Однородность шлифованных образцов с пористым слоем и образцов с пористым слоем на текстурированной поверхности при одинаковом времени травления существенно разная. После 5 мин травления и для тех, и для других образцов однородность несколько повышается при увеличении среднего значения сопротивления. При увеличении времени травления до 10 мин у образцов со шлифованной поверхностью в отличие от текстурированных эти параметры увеличиваются. При этом режиме на шлифованной поверхности мелких неоднородностей уже нет, и идет активное образование пор в углублениях микрорельефа. Для образца со слоем ПК на шлифованной поверхности, полученного после травления в течение 15 мин, однородность повышается. Разность между максимальным и минимальным значением УЭС минимальна (если исключить из рассмотрения небольшую область «выброса», резко отличающуюся по УЭС от остальной поверхности), чего для образца с текстурированной поверхностью не наблюдается. Подобную картину можно объяснить распределением поля в электролите при шлифованной поверхности анода (см. рис. 5). В отличие от ситуации с текстурированной поверхностью, разность потенциалов между центральной областью и краями существенно меньше 10 В, и касательная





Fig. 3. Distribution of field strength (arrows) and potential (φ<sub>i</sub>) in an electrolyte during etching of a sample with a textured surface (electrolyte cross section with a plane perpendicular to the wafer surface)



Рис. 4. Распределение УЭС по поверхности шлифованных образцов по измерениям четырехзондовым методом: *а* — исходная шлифованная поверхность, р<sub>средн</sub> = 1,57 ± 0,11 Ом · см; *б*—*г* — поверхность с пористым слоем, сформированным в течение 5 (*б*), 10 (*в*) и 15 (*г*) мин (*б* — р<sub>средн</sub> = 1,91 ± 0,14 Ом · см; *в* — р<sub>средн</sub> = 2,18 ± 0,13 Ом · см; *г* — р<sub>средн</sub> = 2,3 ± 0,4 Ом · см)

Fig. 4. Four-probe technique electrical resistivity distribution over grinded specimen surface: (a) initial polished surface,  $\rho_{av} = 1.57 \pm 0.11$  Ohm · cm; ( $\delta$ -r) surface with a porous layer formed over ( $\delta$ ) 5, (B) 10 and (r) 15 min ( $\delta$ - $\rho_{av} = 1.91 \pm 0.14$  Ohm · cm; B- $\rho_{av} = 2.18 \pm 0.13$  Ohm · cm; r- $\rho_{av} = 2.3 \pm 0.4$  Ohm · cm)

Таблица 3

Образц	Контакт- ный/бес- контактный	Тип поверхности	Время травле- ния, мин	ρ <sub>max</sub> , Ом∙см	ρ <sub>min</sub> , Ом∙см	р <sub>средн.</sub> , Ом · см	$( ho_{max}- ho_{min})/ ho_{cpedh.}$	СКО ∆р, Ом · см	Δр/р <sub>средн.</sub> , %
2T	Б/К	Текстурированная с пористым слоем	10	3,5	2,1	2,8	0,5	0,7	25
T10	К	Текстурированная с пористым слоем		2,4	1,95	2,1	0,21		40
9T	Б/К	Текстурированная с пористым слоем	15	2,9	1,7	2,2	0,5	1	50
T7	к	Текстурированная с пористым слоем		4	2	3	0,67		30
Sh2	к	Шлифованная с пористым слоем	10	2,2	1,1	1,9	0,63	0,24	13
Sh1 (без выброса)	Б/К	Шлифованная с пористым слоем		1,9	1,5	1,7	0,13		15

## Сравнительный анализ результатов, полученных контактным и бесконтактным методом [Data comparison between contact and contactless techniques]



Рис. 5. Распределение УЭС вдоль диагонали квадрата шлифованного образца со слоем ПК, полученным в результате травления в течение 10 мин, построенное по измерениям бесконтактным методом

Fig. 5. The distribution of resistivity along the diagonal of the square of the polished sample with a layer of porous silicon obtained by etching for 10 min, constructed by measurements by the contactless method

составляющая плотности тока сравнима с нормальной для всей поверхности. Это приводит к тому, что с течением времени наряду с образованием пористого слоя происходит сглаживание микрорельефа.

Сравнение распределений УЭС, полученных по результатам измерения контактным четырехзондовым методом и вдоль диагонали образцов бесконтактным методом (см. табл. 3, рис. 4 и 5), для образца со шлифованной поверхностью, травленого в течение 10 мин, показывает достаточно хорошее согласие между УЭС как по величине, так и по разбросу значений и их пространственному распределению (см. рис. 6). Максимальное значение по данным контактного метода 2,2 Ом  $\cdot$  см, среднее значение 1,9  $\pm$  0,14 Ом  $\cdot$  см, по данным бесконтактного — 1,9 Ом  $\cdot$  см, 1,7  $\pm$  0,13 Ом  $\cdot$  см соответственно (табл. 3).

#### Заключение

Установлено, что распределение УЭС пористого кремния по площади поверхности зависит от микрорельефа исходной поверхности и времени электролитического травления.

Моделирование распределения поля при электрохимическом травлении показало, что его распределение вблизи границы раздела «кремниевый анод—электролит» определяется микрорельефом исходной поверхности.

Учитывая неоднородность исходных материалов и различие в методиках измерения УЭС можно считать, что картины распределения УЭС по поверхности пластины примерно одинаковы при измерении контактным и бесконтактным методом и соответствуют картине распределения электрического поля в электролите.

Существует корреляция и между численными значениями параметров, полученных контактным и бесконтактным методами. Разность между численными значениями среднего УЭС, измеренного контактным и бесконтактным методом для образцов одного типа, того же порядка или меньше, чем разность между максимальным и минимальным значением УЭС для каждого образца.





Fig. 6. Distribution of current density (arrows) and potential (φ) in an electrolyte during etching of a sample with a polished surface

#### Библиографический список

1. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. 2000. Т. 34, Вып. 3. С. 359—363.

2. Bisi S., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // Surf. Sci. Rep. 2000. V. 38, N 1–3. P. 1–126. DOI: 10.1016/S0167–5729(99)00012–6

3. Зимин С. П. Прыжковая проводимость в мезапористом кремнии с малой пористостью, сформированном на  $p^+$ -Si/B> // ФТП. 2006. Т. 40, Вып. 11. С. 1385—13871.

4. Сакун Е. А., Полюшкевич А. В., Харлашин П. А., Семенова О. В., Корец А. Я. Разработка пористых структур на кремнии // J. Siberian Federal University. Engineering&Technologies. 2010. Т. 4, № 3. С. 430—443.

5. Тыныштыкбаев К. Б., Рябикин Ю. А., Токмолдин С. Ж., Айтмукан Т., Ракыметов Б. А., Верменичев Р. Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, Вып. 11. С. 104—110.

6. Горячев Д. Н., Беляков Л. В, Сресели О. М. О механизме образования пористого кремния // ФТП. 2000. Т. 34, Вып. 9. С. 1130—1134.

7. Бучин Э. Ю., Проказников А. В. Характер динамики системы электролит кремний п-типа при анодировании в растворах плавиковой кислоты // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23, № 5. С. 1—7.

8. Можаев А. В., Проказников А. В. Тимофеев В. В. Динамическая дискретная трехмерная модель порообразования в кремнии // Исследовано в России. URL: http://zhurnal.ape.relarn. ru/articles/2006/069

9. Xiaoge Gregory Zhang. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. N. Y.; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004, 510 p.

10. Allongue P., Kieling V., Gerischer H. Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in  $NH_4F$  // Electrochim. Acta. 1995. V. 40, N 10. P. 1353—1360. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00071-L

11. Трегулов В. В. Пористый кремний: технология, свойства, применение. Рязань: РГУ им. С. А. Есенина, 2011. С. 24.

12. Улин В. П., Улин Н. В., Солдатенков Ф. Ю. Анодные процессы в условиях химического и электрохимического травления кристаллов кремния в кислых фторидных растворах. Механизм порообразования // ФТП. 2017. Т. 51, Вып. 4. С. 481—496. DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44340.8393

13. Улин В. П., Конников С. Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах  $A^{III}B^V$  // ФТП. 2007. Т. 41, Вып. 7. С. 854—866.

14. Кунакбаев Т. Ж., Тукубаев Э. Э. Моделирование получения пористого кремния на атомном уровне / Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперемент. Междун. научнопракт. конференция. 2015. № 1. С. 171—176. URL: http://portal. kazntu.kz/files/publicate/2015-10-26-elbib\_11.pdf

15. Пискажова Т. В., Савенкова Н. П., Анпилов С. В., Калмыков А. В., Зайцев Ф. С., Аникеев Ф. А. Трехмерное математическое моделирование динамики границы раздела сред алюминия, электролита и зоны обратного окисления металла в зависимости от распределения потенциала // J. Siberian Federal University. Engineering&Technologies. 2017. Т. 10, № 1. С. 59—73. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-1-59-73

 Городецкий А. Е., Тарасова И. Л. Компьютерное моделирование процесса формирования пористого кремния // Матем. моделирование. 2008. Т. 20, № 2. С. 105—112.

17. Латухина Н. В., Дереглазова Т. С., Ивков С. В., Волков А. В., Деева В. А. Фотоэлектрические свойства структур с микро-и нано-пористым кремнием // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11, № 3. С. 66—70. URL: http://www. ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2009/2009\_3\_66\_70.pdf

 Анфимов И. М., Кобелева С. П., Щемеров И. В. Установка для измерения удельного электросопротивления бесконтактным СВЧ методом // Материалы I международной конф. «Актуальные проблемы прикладной физики 2012». Севастополь, 2012. С. 82—83.

19. Lizunkova D., Latukhina N., Chepurnov V., Paranin V. Nanocrystalline silicon and silicon carbide optical properties // Proc. International conference Information Technology and Nanotechnology. Session Computer Optics and Nanophotonics. Samara (Russia), 2017. V. 1900. P. 84—89. DOI: 10.18287/1613-0073-2017-1900-84-89

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2018 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering.* 2018, vol. 21, no. 2, pp. 112—121. DOI: 10.17073/1609-3577-2018-2-112-121

# Contact and contactless methods for measuring the parameters of porous silicon

### N. V. Latukhina<sup>1,§</sup>, S. P. Kobeleva<sup>2</sup>, G. A. Rogozhina<sup>1</sup>, I. A. Shishkin<sup>1</sup>, I. V. Schemerov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Samara University, 34 Moskovskoye shosse, Samara 443086, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

**Abstract.** In this work we have used contact and contactless techniques to measure the electrical resistivity of single crystal silicon wafers with porous layers of variable thickness synthesized on the surface. The porous layers have been synthesized on the surfaces of single crystal wafers with well pronounced microroughness pattern, either textured or grinded. We have used the classic four–probe method with a linear probe arrangement as the contact measurement technique, and the resonance microwave method based on microwave absorption by free carriers as the contactless measurement technique. Electrical resistivity distribution over the specimen surface has been mapped based on the measurement results. We have demonstrated a general agreement between the electrical resistivity distribution patterns as measured using the contact and contactless measurement techniques. To analyze the electrical resistivity scatter over the specimen surface area we have simulated the field distribution in the electrolyte during porous layer formation in a non–planar anode cell. The regu-

Natalya V. Latukhina<sup>1,§</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (natalat@yandex.ru); Svetlana P. Kobeleva<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (kob@misis.ru); Galina A. Rogozhina<sup>1</sup>: Assistant (galina\_pisarenko@mail.ru); Ivan A. Shishkin<sup>1</sup>: Student (shishkinivan9@ gmail.com); Ivan V. Schemerov<sup>2</sup>: Cand. Sci. (Eng.), Engineer (svd-i@mail.ru)

Information about authors:

larities of the electrical resistivity spatial distribution in different types of specimens are accounted for by specific porosity formation mechanisms which in turn are controlled by the initial microroughness pattern and the field distribution pattern in the electrolyte for each specific case.

Keywords: porous silicon, electrical resistivity, contactless method, four-probe method, electrochemical etching

#### References

1. Zimin S. P. Classification of electrical properties of porous silicon. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 3, pp. 353—357. DOI: 10.1134/1.1187985

2. Bisi S., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surf. Sci. Rep.*, 2000, vol. 38, no. 1–3, pp. 1–126. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6

3. Zimin S. P. Hopping conductivity in low–porosity mesoporous silicon formed on p<sup>+</sup>–Si:B. Semiconductors, 2006, vol. 40, no. 11, pp. 1350—1352. DOI: 10.1134/S1063782606110170

 Sakun E. A., Polyushkevich A. V., Harlashin P. A., Semenova O. V., Korets A. Ya. Development of porous structures on silicon.
 *Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2010, vol. 4, no. 3, pp. 430–443. (In Russ.)

5. Tynyshtykbaev K. B., Ryabikin Yu. A., Tokmoldin S. Zh., Aitmukan T., Rakymetov B. A., Vermenichev R. B. Morfologiya of porous silicon at long anode etching in electrolyte with an internal source of current. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 2010, vol. 36, no. 11, pp. 104—110. (In Russ.)

6. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. On the mechanism of porous silicon formation. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1090—1093. DOI: 10.1134/1.1309429

7. Buchin E. Yu., Prokaznikov A. V. Character of n-type electrolyte system dynamics when anodized in hydrofluoric acid solutions. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1997, vol. 23, no. 5, pp. 1—7. (In Russ.)

8. Mozhaev A. V., Prokaznikov A. V., Timofeev V. V. Dynamic discrete three-dimensional model of pore formation in silicon. *Issledovano v Rossii = Investigated in Russia*. (In Russ.). URL: http:// zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/069

9. Xiaoge Gregory Zhang. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. N. Y.; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004, 510 p.

10. Allongue P., Kieling V., Gerischer H. Etching mechanism and atomic structure of H–Si(111) surfaces prepared in  $NH_4F$ . *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, no. 10, pp. 1353—1360. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00071-L

11. Tregulov V. V. Poristyi kremnii: tekhnologiya, svoistva, primenenie [Porous Silicon: Technology, Properties, Application]. Ryazan: RGU im. S. A. Esenina, 2011, p. 24. (In Russ.) 12. Ulin V. P., Ulin N. V., Soldatenkov F. Y.Anodic processes in the chemical and electrochemical etching of Si crystals in acid– fluoride solutions: Pore formation mechanism. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 458—472. DOI: 10.1134/S1063782617040212

13. Ulin V. P., Konnikov S. G. The nature of electrochemical pore-formation in A<sup>IIIBV</sup> crystals (Pt I). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 7, pp. 854—866. (In Russ.)

14. Kunakbaev T. Zh., Tukubaev E. E. Modelirovanie polucheniya poristogo kremniya na atomnom urovne [Simulation of porous silicon production at the atomic level].Khaos i struktury v nelineinykh sistemakh. Teoriya i eksperement. Mezhdun. nauchnoprakt. konferentsiya = Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment. International scientific and practical the conference. 2015, no. 1, pp. 171—176. (In Russ.). URL: http://portal. kazntu.kz/files/publicate/2015-10-26-elbib\_11.pdf

15. Piskazhova T. V., Savenkova N. P., Anpilov S. V., Kalmykov A. V., Zaitsev F. S., Anikeev F. A. Three–dimensional mathematical modeling of dynamics interfaces between aluminum, electrolytes and reverse zone of oxidized metal depending on the potencial distribution. J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2017, vol. 10, no. 1, pp. 59–73. (In Russ.). DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-1-59-73

16. Gorodetsky A. E., Tarasova I. L. Simulation of porous silicon structure formation. *Math. Models Comput. Simul.* 2009, vol. 1, no. 1, pp. 124—130. DOI: 10.1134/S207004820901013X

17. Latukhina N. V., Dereglazova T. S., Ivkov S. V., Volkov A. V., Deeva V. A. Photoelectrical properties of structure with micro- and nano-porous silicon. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 11, no. 3, pp. 66—70. URL: http:// www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2009/2009\_3\_66\_70.pdf

18. Anfimov I. M., Kobeleva S. P., Shchemerov I. V. Ustanovka dlya izmereniya udel'nogo elektrosoprotivleniya beskontaktnym SVCh metodom [Installation for measuring the electrical resistivity by a contactless microwave method]. Materialy I mezhdunarodnoi konf. «Aktual'nye problemy prikladnoi fiziki 2012» = Materials of the I International Conf. «Actual problems of applied physics 2012». Sevastopol, 2012, pp. 82—83.

19. Lizunkova D., Latukhina N., Chepurnov V., Paranin V. Nanocrystalline silicon and silicon carbide optical properties. *Proc. International conference Information Technology and Nanotechnology. Session Computer Optics and Nanophotonics.* Samara (Russia), 2017, vol. 1900, pp. 84—89. DOI: 10.18287/1613-0073-2017-1900-84-89

Received November 16, 2018