

08

## Оптимизация параметров электрохимического травления для повышения добротности микрорезонаторов на основе пористого кремния

© Э.А. Гранисо<sup>1</sup>, И.С. Крюкова<sup>1,2</sup>, И.Р. Набиев<sup>1,2</sup>, П.С. Самохвалов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория нано-биоинженерии, Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>2</sup> ЛИФТ Центр, Москва, Россия  
E-mail: i.krukova@lift.center

Поступило в Редакцию 27 августа 2024 г.

В окончательной редакции 29 октября 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Продemonстрировано двукратное увеличение добротности микрорезонаторов на основе пористого кремния за счет применения градиента времен электрохимического травления, который компенсирует постепенное снижение скорости травления в процессе изготовления образцов. Полученные результаты позволят улучшить характеристики нанофотонных устройств на основе пористого кремния для применения в оптической связи и сенсорах для диагностики и мониторинга окружающей среды.

**Ключевые слова:** пористый кремний, пористость, скорость травления, электрохимическое травление, добротность.

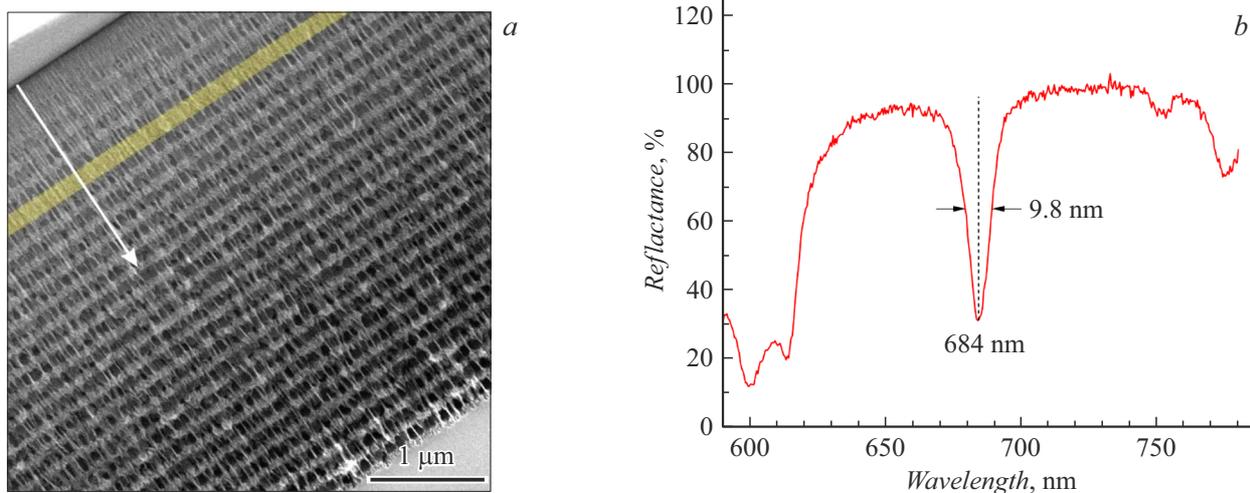
DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59895.20094

Пористый кремний (ПК) и различные функциональные структуры на его основе широко изучаются в последние десятилетия в связи с их уникальными свойствами и перспективами применения в таких областях, как биомедицина, микроэлектроника и нанотехнологии [1]. Одним из наиболее распространенных и недорогих методов изготовления ПК является электрохимическое травление монокристаллического кремния, в результате применения которого получается материал с пористой структурой, обладающий новыми оптическими, электронными и механическими свойствами [2]. На морфологию пор, т.е. на их размер и форму, в процессе электрохимического травления влияет ряд факторов: концентрация травящего раствора, плотность тока и режим его подачи (непрерывный или импульсный), удельное сопротивление исходного материала, время травления и др. Кроме того, параметры пористости могут меняться и при воздействии внешних факторов, таких как облучение светом, изменение температуры или механические напряжения. При возможности точного контроля над параметрами травления становится доступным изготовление и многослойных структур ПК с различной морфологией. Наибольший интерес исследователей привлекают микрорезонаторы (МР) на основе этого материала [3]. Такие структуры представляют собой МР Фабри–Перо, состоящий из двух отражающих поверхностей — распределенных брэгговских отражателей (РБО) [4], а также пористого слоя между ними, называемого полостью МР [5]. В полость МР можно внедрять различные материалы, что позволяет создавать интегрированные нанофотонные структуры [6,7], с помощью которых возможно управлять светом на нано-

уровне и улучшать взаимодействие света и вещества в устройствах для разнообразных приложений, таких как сенсорика, лазеры, оптическая связь и фотоника.

Качество МР оценивают по параметру добротности. Этот параметр характеризует качество резонанса: он пропорционален времени удержания света в МР, также называемому временем жизни фотона. Для увеличения добротности МР на основе ПК необходимо в первую очередь повысить отражательную способность РБО, что может быть выполнено путем увеличения контраста показателей преломления между слоями [8] или количества чередующихся пар слоев РБО [9], а также обеспечить максимальную периодичность слоев МР. Однако в реальных МР на основе ПК часто наблюдается нарушение периодичности в нижних слоях МР из-за обеднения травящего раствора и увеличения разброса в скорости травления кремния. В настоящей работе продемонстрировано двукратное увеличение добротности МР на основе ПК за счет градиентного увеличения времени травления в процессе их изготовления, в результате чего была повышена однородность структуры МР за счет достижения стабильных толщин пористых слоев.

Изготовление МР методом электрохимического травления проводилось согласно методике, описанной в работе [7]. МР изготавливали при комнатной температуре с использованием кремниевых пластин  $p^+$ -типа, легированных бором, с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.001–0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$  (АО „Телеком-СТВ“). В качестве электролита выступала смесь HF (48 %) и этанола в объемном соотношении 3:7. Плотность тока контролировалась в автоматическом режиме с помощью программируемого источника пи-



**Рис. 1.** *a* — СЭМ-изображение поперечного среза МР. Стрелкой показано направление травления, желтым выделена полость МР. *b* — спектр отражения неоптимизированного МР на основе ПК. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

тания Keithley 2635A. Калибровочные кривые для зависимостей пористости от плотности тока травления были получены с помощью гибридного гравиметрического метода. Для этой цели использовались слои ПК фиксированной пористости (так называемые монослои). Непосредственно перед изготовлением монослоев и после их изготовления кремниевые подложки были взвешены с точностью до  $1 \mu\text{g}$ , чтобы определить массу вытравленного кремния. Затем с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены снимки поперечного сечения монослоев. На основе СЭМ-снимков с помощью программного обеспечения ImageJ были установлены толщины (глубины травления) монослоев пористого кремния. С учетом плотности монокристаллического кремния, диаметра области травления и массы вытравленного кремния были рассчитаны значения пористости для отдельных монослоев.

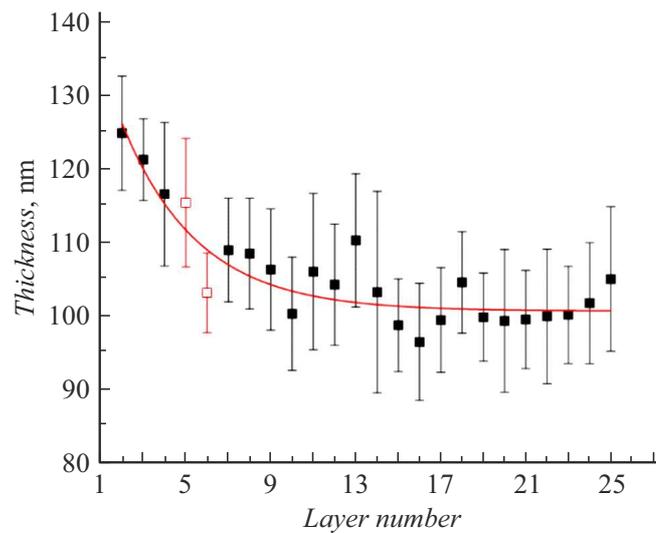
МР изготавливали путем чередования низкого и высокого токов травления (3.5 и 26.8 mA, диаметр области травления 9.7 mm) таким образом, чтобы слои представляли собой четвертьволновые пластины. Спектры отражения МР были зарегистрированы с помощью спектрометра OceanOptics USB2000+. Изображения поверхности и поперечного сечения структур из ПК были получены с использованием СЭМ MAIA3 Tescan (OXFORD Instruments), изображения анализировались с помощью программного обеспечения ImageJ.

Неоптимизированные МР на основе ПК были изготовлены путем периодического воздействия низкого и высокого токов травления в отсутствие пауз после каждого слоя. Такие МР состояли из верхнего и нижнего РБО с 5 и 20 парами чередующихся слоев соответственно, разделенных слоем двойной толщины, образующим полость (рис. 1, *a*). Большое число пар слоев в нижнем РБО позволило повысить добротность МР и в случае его

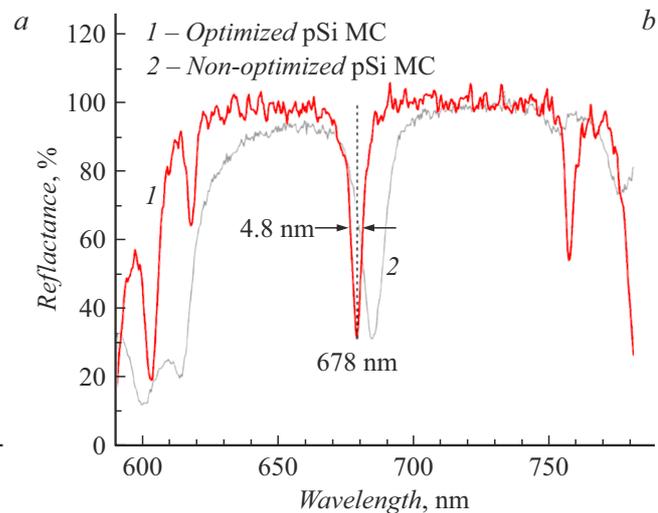
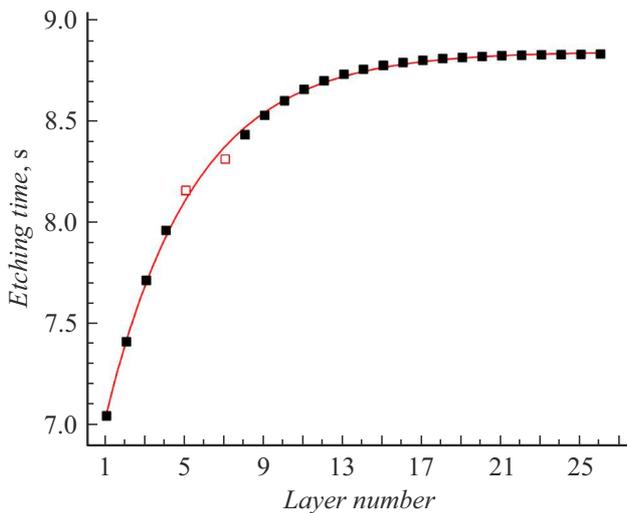
применения в качестве основы для гибридных систем с внедренными люминофорами создать выделенное направление распространения фотолуминесцентного сигнала, повышая таким образом эффективность его сбора. С другой стороны, МР был асимметричен за счет меньшего числа пар слоев в верхнем РБО, что повысило его коэффициент пропускания и позволило эффективно возбуждать моду МР.

Спектр отражения неоптимизированного МР (рис. 1, *b*) имеет типичную для такого типа резонаторов форму и содержит выраженную моду при 684 nm. Ширина моды составляет 9.8 nm. Отсюда следует, что величина добротности данного МР имеет значение 69.8. С использованием СЭМ были получены изображения поперечного сечения МР (рис. 1, *a*), на основе которых была определена средняя толщина каждого слоя МР. Было установлено, что в процессе травления толщины слоев постепенно уменьшаются в направлении от поверхности образца, что связано с обеднением электролита, обусловленным процессом травления кремния, а также блокированием поверхности кремния пузырьками водорода [10]. На рис. 2 показана динамика изменения толщин слоев высокой пористости в структуре (аналогичный результат был получен и для слоев низкой пористости).

Из рис. 2 видно, что разница в толщинах между верхним и нижним слоями высокой пористости равна 24 nm, что составляет до  $\sim 25\%$  от планируемой толщины слоя, а для слоев низкой пористости эта величина оказалась близкой к 9 nm. Увеличение диаметра пор, глубины травления и пористости кремния в основном определяется плотностью тока. После достижения критических значений тока толщина слоев уменьшается из-за диффузионного контроля электрохимических реакций травления: при высокой скорости реакции кислота расходует



**Рис. 2.** Динамика изменения толщин слоев высокой пористости в МР. Светлыми точками отмечены слои, расположенные рядом со слоем полости МР.



**Рис. 3.** *a* — кривая, иллюстрирующая поправки для времен травления при изготовлении оптимизированных МР (светлые точки обозначают то же, что на рис. 2). *b* — экспериментальный спектр отражения оптимизированных МР (1) в сравнении со спектром неоптимизированного МР (2).

быстро, и локальная концентрация HF уменьшается. При этом на границе раздела ПК/монокристаллический кремний возникает дефицит ионов  $F^-$ , что приводит к увеличению локальной пористости, снижению скорости травления в глубоких слоях и переводит реакцию в режим электрополировки [1]. На основе анализа СЭМ-изображений были определены поправки на время травления каждого слоя, позволяющие выровнять наблюдаемый градиент толщин слоев МР. Поправки подбирались таким образом, чтобы привести толщины верхних и нижних слоев структуры к значениям, соответствующим слоям, находящимся в середине. Так, для верхних слоев, имеющих большую толщину, было выбрано более короткое время травления. Для аппроксимации зависимости, описывающей градиент времени травления, была

выбрана моноэкспоненциальная функция (рис. 3, *a*), а для предотвращения пассивации кремния из-за накопления водорода в программу травления были добавлены паузы в 5 с после травления каждого слоя МР. Паузы позволяли пузырькам  $H_2$  удалиться от поверхности, не препятствуя процессу травления, и давали возможность молекулам HF вступить в реакцию с подложкой. На рис. 3, *b* показан спектр отражения МР, изготовленного по оптимизированной методике с применением пауз и градиента времен травления. Длина волны собственной моды этого МР приходится на 678 nm, ее полная ширина на полувысоте составляет 4.8 nm; таким образом, значение добротности МР составляет 141.3.

Итак, включение в программу травления пауз после каждого слоя и градиента времен травления позволило

двукратно увеличить добротность МР на основе ПК в сравнении с неоптимизированным МР. В результате нами показано, что тонкая настройка параметров травления ПК с учетом возникающих изменений в ходе этого процесса имеет важное значение для изготовления МР с высокой добротностью. Введение пауз в процесс травления также способствует повышению качества структур из ПК благодаря восстановлению локальной концентрации ионов фтора в электролите. Таким образом, была продемонстрирована модификация параметров травления, обеспечивающая значительное улучшение оптических характеристик МР на основе ПК, что открывает перспективы для оптимизации устройств, применяющихся в областях нанофотоники и сенсорики.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-30048).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R. Vercauteren, G. Scheen, J.-P. Raskin, L.A. Francis, *Sensors Actuators A*, **318**, 112486 (2021). DOI: 10.1016/j.sna.2020.112486
- [2] Д.С. Довженко, И.Л. Мартынов, И.С. Крюкова, А.А. Чистяков, И.Р. Набиев, *Оптика и спектроскопия*, **122** (1), 87 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417010068 [D.S. Dovzhenko, I.L. Martynov, I.S. Kryukova, A.A. Chistyakov, I.R. Nabiev, *Opt. Spectrosc.*, **122** (1), 79 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X17010064].
- [3] I. Kriukova, P. Samokhvalov, I. Nabiev, *Appl. Nanosci.*, **12** (11), 3315 (2022). DOI: 10.1007/s13204-021-02055-4
- [4] M. Duris, M. Guendouz, N. Lorrain, P. Pirasteh, L. Bodiou, W. Raiah, Y. Coffinier, V. Thomy, J. Charrier, *Opt. Mater. Express*, **10** (8), 1921 (2020). DOI: 10.1364/OME.396343
- [5] M. Gryga, D. Ciprian, P. Hlubina, *Sensors*, **22** (10), 3627 (2022). DOI: 10.3390/s22103627
- [6] Z. Chen, V. Robbiano, G.M. Paternó, G. Carnicella, A. Debrassi, A.A. La Mattina, S. Mariani, A. Minotto, G. Egri, L. Dähne, F. Cacialli, G. Barillaro, *Adv. Opt. Mater.*, **9** (20), 2100036 (2021). DOI: 10.1002/adom.202100036
- [7] D. Dovzhenko, I. Martynov, P. Samokhvalov, E. Osipov, M. Lednev, A. Chistyakov, A. Karaulov, I. Nabiev, *Opt. Express*, **28** (15), 22705 (2020). DOI: 10.1364/OE.401197
- [8] P. Lova, H. Megahd, P. Stagnaro, M. Alloisio, M. Patrini, D. Comoretto, *Appl. Sci.*, **10** (12), 4122 (2020). DOI: 10.3390/app10124122
- [9] I.E. Shaaban, A.S. Samra, S. Muhammad, S. Wageh, *Energies*, **15** (3), 1237 (2022). DOI: 10.3390/en15031237
- [10] T.S.T. Amran, M.R. Hashim, N.K. Ali, H. Yazid, R. Adnan, *Physica B*, **407** (23), 4540 (2012). DOI: 10.1016/j.physb.2012.08.008