

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 538.958

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОМ НАНОПОРИСТОМ КРЕМНИИ

© 2012 г. А. В. Михайлов*, канд. техн. наук; Л. В. Григорьев**, канд. физ.-мат. наук;
П. П. Коновор**, доктор физ.-мат. наук

* НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

E-mail: lvg@LG16240.spb.edu

Проведено исследование оптических свойств термически окисленного нанопористого кремния в диапазоне волновых чисел 5000–400 см⁻¹. Впервые показано, что термически окисленный нанопористый кремний имеет две широкие области уменьшения коэффициента пропускания, лежащие в диапазоне волновых чисел от 3720 до 3000 см⁻¹, и пять узких зон, имеющих минимальную величину при следующих значениях волновых чисел: 2920, 2240, 1680, 840 и 600 см⁻¹. Измерены спектры пропускания структуры термически окисленного SiO₂-Si в диапазоне волновых чисел 5000–400 см⁻¹. Установлено, что структура термически окисленного SiO₂-Si в диапазоне волновых чисел 5000–1200 см⁻¹ прозрачна, имеет незначительные по величине узкие пики поглощения на 1090 см⁻¹ и на 620 см⁻¹. Показано, что термически окисленный нанопористый кремний может быть использован в качестве селективно поглощающей и регистрирующей среды в ИК диапазоне.

Ключевые слова: термически окисленный нанопористый кремний, селективное поглощение, компонент оптоэлектронного приемника.

Коды OCIS: 160.4330, 160.5470, 230.0250

Поступила в редакцию 04.08.2011

Введение

В последние годы ведутся активные исследования оптических и электрофизических свойств модифицированного пористого кремния различной морфологии в целях создания на его основе приборов оптоэлектроники с возможностью их последующего интегрирования в кремниевые микроэлектронные приборы [1]. Приборы микрофотэлектроники в своем составе имеют среду, осуществляющую селективное поглощение падающего излучения, и среду, изменяющую свои электрофизические свойства под действием падающего излучения или теплового потока. Как правило, созданные по тонкопленочной технологии слой селективного поглощения и слой, обеспечивающий регистра-

цию падающего излучения, были не совместимы с кремниевой технологией в микроэлектронике, что требовало использования гибридной технологии при создании фотоэлектронного прибора. Это повышало его стоимость и снижало процент выхода исправных приборов. С появлением наноконпозиционных материалов стало возможным совмещение в одной оптической среде как эффекта поглощения, так и эффекта регистрации падающего на среду излучения. В этой связи, совместимый с существующей микроэлектронной технологией термически окисленный нанопористый кремний (ОПК) может являться тем материалом, на основе которого возможно создание селективно поглощающих сред, сред с нелинейно-оптическими свойствами, фотонных

кристаллов, интегральных световодов и люминесцентных сред [2], интегрируемых в приборы микрофотоелектроники или интегральной оптики.

Приготовление экспериментальных образцов

Пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (100) подвергали анодному травлению в 48%-ной кислоте HF в горизонтальном реакторе по стандартной методике [3]. Травление происходило на части кремниевой пластины при естественном освещении и плотности тока 25 мкА/см^2 . При указанном режиме травления формировался нанопористый кремний с размерами нанопор от 2 до 5 нм [3]. Пористость слоя кремния по данным гравиметрических измерений лежала в пределах 70–80%. После промывания в деионизированной воде и сушки в вакууме проводилось термическое окисление в воздушной среде при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. Для уменьшения величины остаточных термических напряжений, возникающих в структуре, остывание образцов происходило вместе с печью. Толщина слоя ОПК, по данным электрофизических исследований, составляла около 1 мкм.

Экспериментальные результаты и обсуждение

По результатам электронно-микроскопических исследований, проведенных на серии образцов, приготовленных описанным способом [4], в термическом окисле присутствовали в большей мере нанокластеры кремния с размерами, лежащими в диапазоне 70–100 нм. Доля нанокластеров кремния с размерами 5–30 нм в слое термически окисленного нанопористого кремния мала. Результаты исследования поверхности термически окисленного нанопористого кремния методом атомно-силовой микроскопии приведены на рис. 1, из которого следует, что высота шероховатости поверхности не превышает 3 нм. Это объясняет полное отсутствие диффузного рассеяния на границе “окисленный нанопористый кремний–воздух”. Спектры пропускания структуры без слоя термически окисленного нанопористого кремния (структура Si–SiO₂) и структуры, содержащей слой термически окисленного нанопористого кремния,

приведены на рис. 2 и 3, соответственно. Из рис. 2 видно, что структура, не содержащая слоя термически окисленного нанопористого кремния, имеет постоянный коэффициент пропускания равный 58% в диапазоне волновых чисел от $5000 \text{ до } 2200 \text{ см}^{-1}$. Диапазон от $1200 \text{ до } 500 \text{ см}^{-1}$ содержит локальные области, в которых наблюдается уменьшение коэффициента пропускания, что может быть связано с поглощением в структуре. При значении волнового числа 1090 см^{-1} наблюдается локальный минимум коэффициента пропускания, составляющий 47%. Наибольшее снижение коэффициента пропускания составляет 38% и соответствует волновому числу 620 см^{-1} . Мелкие минимумы коэффициента поглощения наблюдаются в диапазоне волновых чисел от $500 \text{ до } 400 \text{ см}^{-1}$. В работе [5] минимумы коэффициента пропускания в диапазоне волновых

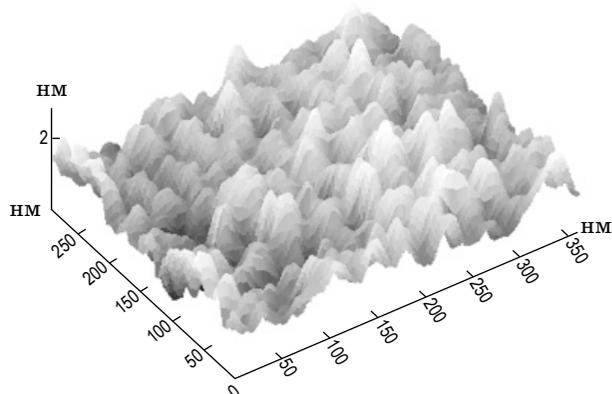


Рис. 1. Вид поверхности термически окисленного нанопористого кремния, полученный с помощью атомно-силового микроскопа.

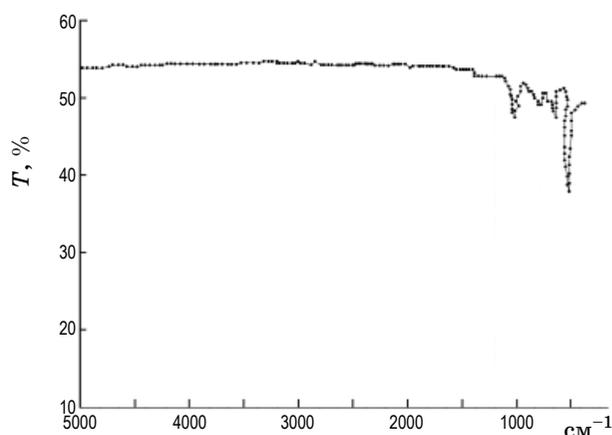


Рис. 2. Спектр пропускания структуры Si–SiO₂ без слоя окисленного нанопористого кремния.

чисел 1000–1200 см^{-1} интерпретированы как деформационные и валентные колебания мостиков системы Si–O–Si соответственно. Минимум на графике коэффициента пропускания, соответствующий волновому числу 620 см^{-1} , можно интерпретировать как валентные колебания групп SiH_x. Вид зависимости коэффициента пропускания от длины волны для структуры, содержащей слой окисленного нанопористого кремния (рис. 3), имеет сложный, немонотонный вид, содержащий две широкие области, в которых коэффициент пропускания существенно уменьшается, и пять узких, локальных полос, в которых наблюдаются провалы коэффициента пропускания. Уменьшение коэффициента пропускания структуры “кремний–окисленный нанопористый кремний” может быть обусловлено поглощением падающего излучения в слое окисленного нанопористого кремния. В диапазоне волновых чисел от 3720 до 3000 см^{-1} (область А на рис. 3) и от 1320 до 960 см^{-1} (область Е) наблюдается снижение коэффициента пропускания до 40% в области А и к снижению коэффициента пропускания структуры в области Е до 12%, что может быть связано с поглощением ИК-излучения в структуре. Локальные области уменьшения коэффициента пропускания на рис. 3 (В, С, D, F, G) имеют полуширину, не превышающую 80 см^{-1} , и минимумы, соответствующие волновым числам 2920 (В), 2240 (С), 1680 (D), 840 (F) и 600 см^{-1} (G). В ИК-спектре пропускания структуры, содержащей слой ОПК (рис. 3), присутствует минимум коэф-

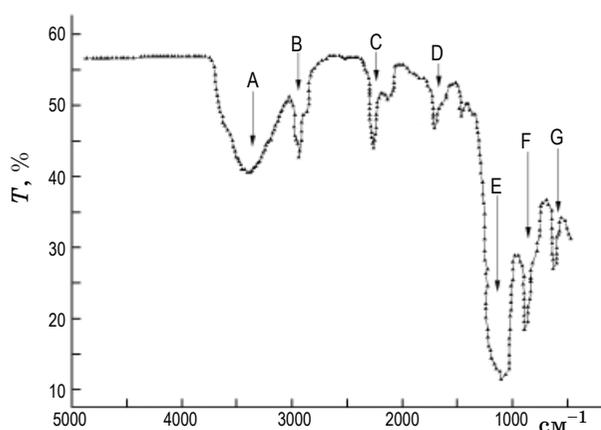


Рис. 3. Спектр пропускания структуры Si–SiO₂, содержащей слой окисленного нанопористого кремния.

фициента пропускания, лежащий в диапазоне волновых чисел 600–700 см^{-1} (область G), который, согласно литературным данным [5], может быть связан с деформационными и “ножничными” колебаниями SiH_x-групп различных типов. Минимумы на графике коэффициента пропускания, лежащие в областях 400–500 см^{-1} , 840 см^{-1} (область F) и 1000–1200 см^{-1} (область E), можно отнести к деформационным и валентным колебаниям мостиков Si–O–Si и они являются характерными для слоя, содержащего ОПК и развитых межфазных границ Si–O–Si [5]. Широкая область, лежащая в диапазоне 3000–3800 см^{-1} (А), в которой коэффициент пропускания структуры уменьшается до 40%, и ряд узких минимумов D, С и В могут быть связаны как с наличием в слое ОПК нанокластеров кремния, так и из-за взаимодействия падающего ИК-излучения с электронной подсистемой нанокластеров кремния. В пользу этого говорит тот факт, что в спектре пропускания системы Si–SiO₂ (рис. 2) отсутствуют эти полосы поглощения. Окисление слоя нанопористого кремния в атмосфере, содержащей пары воды, приводит не только к росту поглощения в диапазоне 3000–3800 см^{-1} , но и к возникновению поглощения в области 800–900 см^{-1} , которое может быть объяснено с позиции деформационных колебаний взаимодействующих между собой гидроксильных групп [5]. Необходимо отметить, что в структуре, содержащей слой ОПК, не наблюдалось линий поглощения, характерных для боросиликатного стекла (полоса 1400 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям В–О, и полоса 920 см^{-1} , соответствующая связи В–О–Si) [6]. Таким образом, несмотря на наличие в слое ОПК большого числа нанокластеров кремния, легированных бором, фазы боросиликатного стекла у Si–SiO₂ обнаружить не удалось.

Для объяснения эффекта уменьшения коэффициента пропускания в области волновых чисел 3800–3000 см^{-1} структуры, содержащей слой ОПК, нами было проведено численное моделирование процесса прохождения ИК-излучения через оптически неоднородную эффективную среду с учетом поглощения падающего излучения электронными подсистемами нанокластеров кремния и межфазных границ Si–SiO₂. В качестве модели эффективной среды была выбрана модель Бруггемана [7–9], содержащая две группы эллипсообразных нанокластеров кремния, с размера-

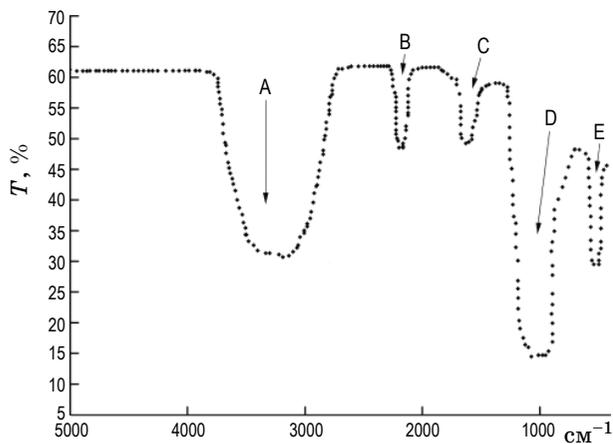


Рис. 4. Результаты численного моделирования пропускания ИК-излучения через окисленный нанопористый кремний.

ми 5–30 нм и 70–100 нм в матрице диоксида кремния. Спектр пропускания модельной среды приведен на рис. 4. При совместном анализе спектров пропускания модельной среды и структуры, содержащей слой ОПК, видно хорошее совпадение на графике коэффициента пропускания положения и ширины областей уменьшения коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, $2240\text{--}2180\text{ см}^{-1}$, $1640\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, $1200\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Это обстоятельство позволяет утверждать, что уменьшение коэффициента пропускания структуры, содержащей слой ОПК, в областях волновых чисел $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, $1100\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}480\text{ см}^{-1}$, может быть связано с селективным поглощением падающего излучения в слое ОПК и обусловлено процессами поглощения излучения

на сильно развитой поверхности межфазных границ у Si–O–Si–O в слое ОПК и поглощением ИК-излучения на электронной подсистеме в приповерхностной области нанокластеров кремния.

Выводы

В спектрах пропускания структуры “кремний–окисленный нанопористый кремний” присутствуют интенсивные минимумы, соответствующие волновым числам от 3720 до 3000 см^{-1} , 2920 , 2240 и 1680 см^{-1} , отсутствующие в спектрах пропускания структуры Si–SiO₂. Применение модели эффективной оптической среды Бруггемана, с учетом поглощения на электронной подсистеме нанокластеров кремния при развитых межфазных границах Si–SiO₂, позволяет количественно смоделировать процесс селективного поглощения ИК-излучения в областях волновых чисел $3800\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, $2240\text{--}2180\text{ см}^{-1}$, $1640\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, $1200\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}480\text{ см}^{-1}$ для структуры “кремний–окисленный нанопористый кремний”. Представленные результаты экспериментальных исследований показали, что термически окисленный нанопористый кремний является перспективным материалом для создания селективных оптических сред, формирование которых совместимо с существующей кремниевой технологией и которые, в дальнейшем, могут быть использованы и для регистрации ИК-излучения. Таким образом, структура, содержащая слой окисленного нанопористого кремния, может использоваться в качестве селективного сенсора ИК-приемника и может быть интегрирована в состав приборов микрофотоэлектроники и интегральной оптики.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки // ФТП. 2006. Т. 40. № 2. С. 240–245.
2. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // УФН. 2007. Т. 177. № 6. С. 619–638.
3. Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 3. P. 909.
4. Григорьев Л.В., Григорьев И.М., Замярянская М.В., Соколов В.И., Сорокин Л.М. Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 17. С. 33–41.

5. *Bisi O., Ossieni S., Pavesi L.* // Surface Science Reports. 2000. V. 38. P. 1–12.
 6. *Kern W.* Infrared Spectroscopic Method for Compositional Determination of Vapor-Deposited Borosilicate Glass Films and Results of the Application, RCA Rev. 32. 1971. P. 429–446.
 7. *Bruggeman D.A.G.* Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen // Ann. Phys (Leipzig). V. 24. 636 p.
 8. *Kovalev D. et al.* Optical properties of Si nanocrystals // Phys. Status Solidi. B. 1999. V. 215. № 2. 871 p.
 9. *Страшикова М.И., Ввозный В.И., Резниченко В.Я., Гайворонский В.Я.* Оптические свойства пористого кремния // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. № 2. С. 409–412.
-