Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 10, с. 680 – 684

Пьезоэлектрические свойства пористого кремния

*В. А. Морозов[+], А. Г. Зегря[*], Г. Г. Зегря[*1)], Г. Г. Савенков[×]*

[+] *Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия*

[*] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[×] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 25 июля 2021 г.
После переработки 10 октября 2021 г.
Принята к публикации 12 октября 2021 г.

На основании теоретического анализа и прямых экспериментов с образцами на основе пористого кремния n- и p-типа установлено, что пористый кремний, в связи с понижением симметрии кристаллической решетки, становится пьезоэлектриком. Показано, что оба типа (n- и p-) пористого кремния обладают пьезоэлектрическими свойствами; при этом пьезоэлектрические свойства пористого кремния n-типа, в 2.5 слабее пьезоэлектрических свойств пористого кремния p-типа, при одной и той же степени пористости. Это объясняется тем, что при одной и той же степени пористости, поры в кремнии p-типа более широкие и ровные при удалении от поверхности вглубь материала, а в пористом кремнии n-типа более узкие и извилистые.

DOI: 10.31857/S1234567821220109

1. Введение. Пористый кремний (por-Si), обладая рядом физико-химических свойств, не характерных для однородного кристаллического кремния, на сегодняшний день является перспективным материалом для применения в различных отраслях науки и техники [1–4]. Так, например, por-Si может быть применён в светоизлучательной оптоэлектронике [5], фотонике, в энергетике – в качестве мощного концентрированного источника энергии [4].

Наряду с этим в различных областях современной техники широко используются пьезоэлектрические материалы. В последние годы большое внимание уделяется получению биосовместимых материалов, упорядоченных на нано- и микроуровне и обладающих большими пьезоэлектрическими коэффициентами. Такие материалы необходимы как в биомедицине для создания клеточных структур и биосенсоров, так и в микроэлектронике, для разработки биосовместимых элементов. Кроме биомедицины и микроэлектроники пьезоэффект используется и в других важнейших самостоятельных областях науки и техники [6].

Кандидатами для таких применений являются самые различные материалы, в том числе и пористый кремний. Однако до настоящего времени исследования по изучению пьезоэлектрических свойств и измерению пьезоэлектрических характеристик пористого кремния носили единичный характер [7].

В работе [7] был установлен обратный пьезоэффект для пластинок в виде дисков из por-Si (n-типа) с пористостью 60 %, толщиной 50 мкм и диаметром 25.4 мм. После изготовления пластинок они пассивировались в кислородной атмосфере в течение 30 мин при температуре 450 °C.

Отметим, что в работе [7] отклик материала достигал своего пика изгибной деформации только через минуту после приложенного электрического напряжения, что в указанной работе не нашло своего объяснения. Хотя, в принципе, этот эффект может быть связан с джоулевым нагревом пластинки.

Настоящая работа направлена на исследование прямого пьезоэлектрического эффекта и измерению пьезоэлектрических характеристик пористого кремния. Диаметр пор позволяет классифицировать пористый кремний следующим образом [1]: нанопористый кремний, для которого диаметр пор не превышает 2 нм; мезопористый кремний, диаметр пор находится в диапазоне от 2 до 50 нм; макропористый кремний, диаметр пор более 50 нм.

2. Структурные свойства пористого кремния. Для получения пористого кремния мы использовали две партии пластин монокристаллического кремния с высоким уровнем легирования бором (p-типа) и мышьяком (n-типа) порядка $1.1 \cdot 10^{19}\,\text{см}^{-3}$.

1) e-mail: zegrya@theory.ioffe.ru

Слои пористого кремния получали путем двустороннего электрохимического травления в гальваностатическом режиме пластин монокристаллического кремния толщиной 750 мкм с ориентацией поверхности ⟨100⟩. В качестве электролита использовалась смесь равных объемов плавиковой кислоты (48 % HF) и этилового спирта.

Электрохимическое травление пластин высоколегированного кремния позволяет получать механически стабильные слои мезопористого материала толщиной пористого слоя до ~ 250 мкм, диаметром пор 20–30 нм, толщиной стенок между порами 3–10 нм, и пористостью до ~ 75 %. Структура таких слоев формируется системой ветвящихся пор, распространяющихся преимущественно вдоль кристаллографических направлений ⟨100⟩ (рис. 1). Таким образом, по классификации Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC) исследуемый нами пористый кремний относится к мезопористым структурам. Пластины (слои) пористого кремния вручную измельчали в ступке, просеивали через сито с размерами ячеек 40×40 мкм. По такой технологии получали порошок нанопористого кремния с размером частиц 30×40 мкм [8], который в дальнейшем и использовался в экспериментах.

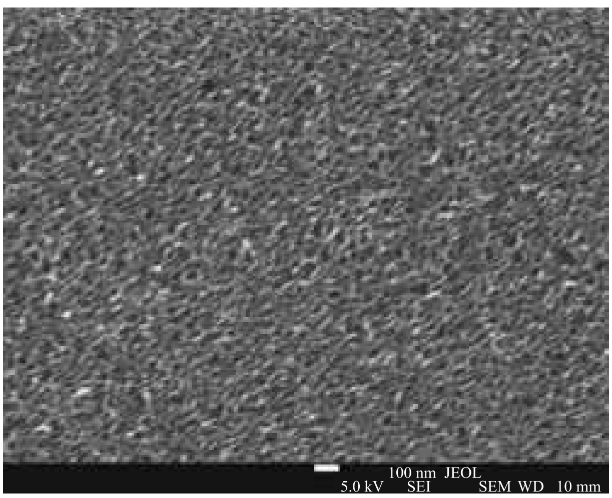

Рис. 1. Морфология поверхности мезопористой пластины p-типа (получено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)) [4]

При степени пористости порядка 75 % и толщинах стенок пор 3–10 нм удельная поверхность пор полученного материала составляет 200–250 м^2/г. Исследование структурных параметров образцов наноструктурированного пористого кремния проводилось методом адсорбционно-структурного анализа (АСА) [9] на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics) по изотермам адсорбции и десорбции азота при 77 К [8].

В работе [10] нами подробно исследованы механизмы влияния изменений концентраций свободных носителей заряда в кристаллах кремния p- и n-типов проводимости на поперечные размеры пор, образующихся в них в результате анодного травления. Экспериментально и теоретически показано, что в кристаллах n-типа, поперечный размер пор убывает с ростом концентрации равновесный носителей, а в кристаллах p-типа растет. При концентрации носителей заряда в пластинах кремния порядка $1.1 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ поперечный размер пор в структурах n-типа порядка 10 нм, а структурах p-типа, порядка 30 нм [10].

Дальнейший анализ пьезоэффекта мы проводили для пористого кремния p-типа.

Важным инструментом для исследования структурных характеристик por-Si, дающих полезную информацию, является рентгеновская дифракция [11].

Первые наблюдения [12] показали, что мезопористый кремний представляет собой кристаллический пористый материал. Позже был обнаружен важный результат, что por-Si ведет себя как монокристалл и дает дифракционные пики, почти такие же узкие, как у идеального однородного Si [13].

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 2) показывают, что кристаллическая структура образцов мезопористого кремния p-типа наследует структуру исходного монокристаллического материала, сохраняя пространственную ориентацию фрагментов кристаллических плоскостей в стенках пор (рис. 2a).

Однако в пористом кремнии небольшая доля объема находится в нанокристаллическом или аморфном состоянии [14], о чем свидетельствует наличие пьедестала на диаграммах (рис. 2).

Расхождение угловых положений дифракционных максимумов от пористого слоя (por-Si) и исходного монокристалла (Si), показанное на рис. 2b, обусловлено наличием растягивающих напряжений, увеличивающих межплоскостные расстояния в пористом материале.

Угловое расщепление $\Delta\theta$ между двумя узкими пиками por-Si и Si (рис. 2b) соответствует увеличению $\Delta a/a_{\mathrm{Si}}$ – параметра решетки пористого слоя относительно Si, вдоль направления ⟨001⟩, перпендикулярно поверхности образца (здесь $\Delta a = a_{\mathrm{Si}} - a_{\mathrm{por}}$, где a_{Si} – постоянная решетки монокристаллического кремния, a_{por} – постоянная решетки por-Si). Это означает, что в пористой структуре наблюдается деформация растяжения. Параметр рассогласования

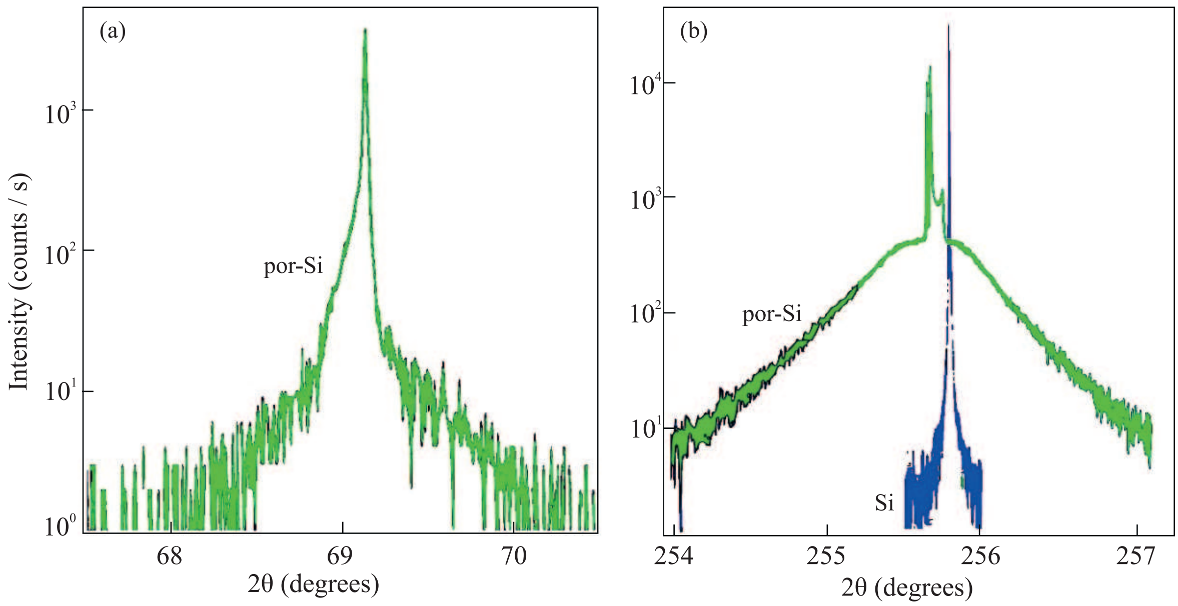

Рис. 2. (Цветной онлайн) Угловые диаграммы рентгеновской дифракции в пористом кремнии (por-Si) (a), в сравнении с монокристаллическим кремнием (Si) (b) в направлении нормали к поверхности и в плоскости пластины

решетки пористого кремния можно определить, как $\Delta a/a_{\rm Si} = -\Delta\theta/\operatorname{tg}\theta$ [15]. Анализ показал, что в пористом кремнии p-типа рентгенограммы получаются лучшего качества. Это связано с тем, что, как правило, в таких материалах поры, являются более прямыми и более широкими, чем в пористых структурах n-типа [10, 16].

Также получено, что при увеличении степени пористости происходит линейное увеличение постоянной решетки по направлению нормали к поверхности пор; причем, чем выше степень пористости, тем больше растяжение. Данный результат подтверждается и в других работах: получено, что значение $\Delta a/a_{\rm Si}$ увеличивается линейно с пористостью, от $3\cdot 10^{-4}$ до $12\cdot 10^{-4}$, когда пористость изменяется от 30 до 90 % [17].

3. Теоретическое обоснование пьезоэлектрических свойств мезопористого кремния. Как известно, кремний относиться к группе симметрии куба O_h и содержит 48 элементов симметрии, включая центр инверсии i. Любой тензор третьего ранга, описывающий свойства кристалла класса O_h, равен нулю. Следовательно, в кремнии, как и в германии, отсутствует пьезоэлектрический эффект [18].

Деформация растяжения в пористом кремнии приводит к понижению симметрии кристаллической решетки, а именно, к потере центра инверсии. В результате симметрия мезопористого кремния понижается и относится к группе тетраэдра T_d. Группа симметрии тетраэдра допускает наличие тензора третьего ранга, а, следовательно, и наличие пьезоэлектрического эффекта.

Поляризацию кристалла (дипольный момент единицы объема) обозначим через $\mathbf{P}$. При слабых деформациях можно ограничиться линейным по деформации пьезоэлектрическим эффектом. Тогда дипольный момент единицы объема $\mathbf{P}(\varepsilon)$ равен:

$$P_\alpha = \sum_{\delta\nu} Q_{\alpha\delta\nu}\varepsilon_{\delta\nu}. \tag{1}$$

Тензор третьего ранга $Q_{\alpha\delta\nu}$ характеризует пьезоэлектрические свойства мезопористого кремния, а $\varepsilon_{\alpha\beta}$ тензором деформации, который является симметричным тензором второго ранга.

Рассмотрим свойства тензора третьего ранга $Q_{\alpha\delta\nu}$. Если координатные оси направить вдоль ребер куба, то преобразованиям симметрии группы T_d соответствуют все возможные перестановки координат со всеми возможными изменениями четного количества знаков тензора. Отсюда следует, что при преобразованиях группы T_d знаки могут менять все компоненты тензора Q, кроме компонент, у которых все три индекса разные: Q_{xyz}, Q_{xzy}, Q_{yxz}, Q_{yzx}, Q_{zxy}, Q_{zyx}. Таким образом, только эти шесть компонент тензора третьего ранга отличны от нуля. Так как в группу T_d входят все перестановки координат, то все шесть компонент равны между собой [18]. Пьезоэлектрический модуль Q характеризует пьезоэлектрические свойства мезопористого кремния. Из результатов рентгеноструктурного анализа (рис. 2) следует, что в пористом кремнии наблюдается одноосная деформация растяжения.

В результате для мезопористого кремния дипольный момент единицы объема равен:

$$P = Q \cdot \varepsilon. \tag{2}$$

В следующем разделе представлены экспериментальные исследования по обнаружению прямого пьезоэлектрического эффекта в пористом кремнии.

4. Методика эксперимента. С целью проверки пьезоэлектрических свойств мезопористого кремния была разработана специальная экспериментальная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.

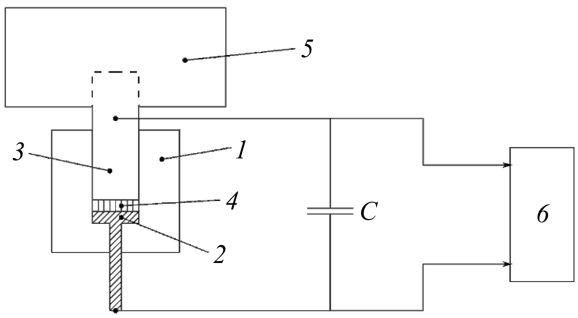

Рис. 3. Принципиальная схема измерения заряда: *1* – корпус; *2* – первый электрод; *3* – второй электрод; *4* – слой мезопористого кремния; *5* – груз; *6* – электрометрический усилитель; C – конденсатор ФТ-3

Во фторопластовом корпусе *1* был сделан цилиндрический канал диаметром 9 мм, на дне которого помещался медный электрод *2* в виде шайбы диаметром 9 мм и толщиной 2 мм. Второй электрод *3* размещался в цилиндрическом канале. Он представлял собой цилиндр диаметром 9 мм, длиной 37 мм, на который насаживался груз *5*. Между электродами помещался слой порошка мезопористого кремния *4* массой 190 мг. Слой сжимался под действием силы тяжести груза. Выбирались три массы груза $m_1 = 3.305$ кг, $m_2 = 6.305$ кг и 9.305 кг. За счет пьезоэффекта при воздействии силы тяжести $F = mg$, где m – масса груза, g – ускорение свободного падения, на электродах *2* и *3* появляются заряды q и происходит зарядка конденсатора ФТ-3 с емкостью 0.22 мкФ. Фторопластовый конденсатор типа ФТ-3 примечателен тем, что держит заряд длительное время. Заряд конденсатора измерялся с помощью электрометрического усилителя У5-6.

5. Результаты экспериментов и их обсуждение. При проведении экспериментов с порошком por-Si p-типа напряжение заряда конденсатора, измеренное с помощью электрометрического усилителя, при массе груза $m_1 = 3.305$ кг и силе тяжести $F_1 = mg = 3.305 \cdot 9.81 = 32.422$ Н составило $U_1 = 0.05$ В, при массе $m_2 = 6.305$ кг и силе тяжести $F_2 = 61.852$ Н, соответственно $U_2 = 0.1$ В. И, наконец, при массе груза $m_3 = 9.305$ кг напряжение равнялось $U_3 = 0.15$ В. При этом заряды на электродах $q_1 = CU_1 = 0.22 \cdot 10^{-6} \cdot 0.05 = 0.011 \cdot 10^{-6}$ Кл, $q_2 = 0.022 \cdot 10^{-6}$ Кл и $q_3 = 0.033 \cdot 10^{-6}$ Кл.

Проведение экспериментов с порошком монокристаллического кремния p-типа с вышеуказанными массами грузов не приводило к появлению зарядов на электродах конденсатора и значение напряжения, зафиксированное на электрометрическом усилителе, равнялось $U = 0$ В.

При проведении экспериментов с порошком por-Si, изготовленного из монокристаллического кремния n-типа, были зафиксированы следующие значения напряжения $U_1 = 0.02$ В, $U_2 = 0.04$ В, $U_3 = 0.06$ В, соответствующие каждому значению вышеприведенных масс груза. Эксперименты с порошком монокристаллического кремния n-типа показали результаты, аналогичные порошку монокристаллического кремния p-типа: напряжения, зафиксированные на электрометрическом усилителе, равнялись $U = 0$ В.

Таким образом, с помощью прямого проведенного эксперимента подтверждены пьезоэлектрические свойства мезопористого кремния обоих типов, при этом у por-Si n-типа эти свойства выражены намного слабее (напряжение на электродах в 2.5 раза меньше), чем у por-Si p-типа.

Отметим, что при пропорциональном увеличении силы сжатия порошка мезопористого кремния напряжение (заряд на электродах), практически, также увеличилось пропорционально. Данный факт указывает на линейный характер пьезоэффекта. В результате, мы получили следующую пьезоэлектрическую константу: для por-Si p-типа – $Q \approx 1.54 \times 10^{-3}$ В/Н, для por-Si n-типа – $Q \approx 6.17 \cdot 10^{-4}$ В/Н.

И, наконец, определим пьезомодуль d исследованных образцов por-Si. По определению: пьезомодуль d есть отношение электрического заряда q, возникающего на обкладках пьезоэлемента, к вызывающей его деформацию силе F, тогда для por-Si p-типа $d = 3.4 \cdot 10^{-10}$ Кл/Н, для por-Si n-типа – $d = 1.36 \cdot 10^{-10}$ Кл/Н. Полученные значения пьезомодулей превосходят значения пьезомодуля пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), у которой $d \approx 10^{-10}$ Кл/Н, и весьма значительно превосходят значения пьезомодуля кварца X-среза, у которого $d = 2.3 \cdot 10^{-12}$ Кл/N [19].

6. Заключение. На основании теоретического анализа и прямых экспериментов с образцами на основе пористого кремния, n- и p-типа установлено: что пористый кремний, в связи с понижением симметрии кристаллической решетки по отношению к однородному монокристаллическому кремнию, становится пьезоэлектриком. Показано, что оба типа (n- и p-) мезопористого кремния обладают пьезоэлектрическими свойствами; при этом пьезоэлектрические свойства пористого кремния n-типа в 2.5 слабее пьезоэлектрических свойств пористого кремния p-типа, при одной и той же степени пористости. Это объясняется тем, что при одной и той же степени пористости, поры в кремнии p-типа более широкие и ровные при удалении от поверхности вглубь материала, а в пористом кремнии n-типа более узкие и извилистые [9, 10]. Этот вывод подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопией [11]. Кроме того, из результатов рентгеноструктурного анализа (см. раздел 2) [12, 13] также следует, что при одной той же степени пористости, микроискажения кристаллической решетки пористого материала p-типа в несколько раз больше, чем в пористом кремнии n-типа. Оба типа (n- и p-) мезопористого кремния обладают более высокими значениями пьезоэлектрического модуля по сравнению с ЦТС-керамикой и кварцем X-среза.

1. O. Bisia, S. Ossicinib, and L. Pavesic, Surf. Sci. Rep. **38**, 1 (2000).
2. D. Kovalev, V. Y. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, and F. Koch, Phys. Rev. Lett. **87**, 068301 (2001).
3. О. И. Ксенофонтова, А. В. Васин, В. В. Егоров, А. В. Бобыль, Ф. Ю. Солдатенков, Е. И. Теруков, В. П. Улин, Н. В. Улин, О. И. Киселев, ЖТФ **84**(1), 67 (2014).
4. Г. Г. Савенков, А. Г. Зегря, Г. Г. Зегря, Б. В. Румянцев, А. Б. Синани, Ю. М. Михайлов, ЖТФ **89**(3), 397 (2019).
5. Г. Г. Зегря, Е. В. Шашков, А. А. Карпова, Н. С. Воробьев, В. М. Фрейман, А. Г. Зегря, Ю. С. Соломонов, Письма в ЖЭТФ **114**(4), 263 (2021).
6. Дж. Барфут, Д. Тейлор, *Полярные диэлектрики и их применение*, Мир, М. (1981), 526 с.
7. S. Vinikman-Pinhasia and E. N. Ribak, Appl. Phys. Lett. **88**, 111905-1 (2006).
8. А. Г. Зегря, В. В. Соколов, Г. Г. Зегря, Ю. В. Ганин, Ю. М. Михайлов, Письма в ЖТФ **45**(21), 3 (2019).
9. Е. В. Астрова, Г. В. Федулова, И. А. Смирнова, А. Д. Ременюк, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, Письма в ЖТФ **37**, 87 (2011)].
10. Г. Г. Зегря, В. П. Улин, А. Г. Зегря, Н. В. Улин, Ю. М. Михайлов, ЖТФ **89**(10), 1575 (2019).
11. V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, 2nd ed., Springer, N.Y. (2009).
12. M. J. J. Theunissen, J. Electrochem. Soc. **119**, 351 (1972); doi:10.1149/1.2404201.
13. K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister, and A. Freund, J. Cryst. Growth **68**, 727 (1984); doi: 10.1016/0022-0248(84) 90111-8.
14. A. Bensaid, G. Patrat, M. Brunel, F. de Bergevin, and R. Hérino, State Commun. **79**, 923 (1991); doi:10.1016/0038-1098(91)90444-Z.
15. *Porous Silicon Characterization of porous silicon layers by grazing-incidence X-ray fluorescence and diffraction. Solid: From Formation to Application. Formation and Properties*, ed. by G. Korotcenkov, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, N.Y. (2016).
16. В. П. Улин, Н. В. Улин, Ф. Ю. Солдатенков, ФТП **51**(4), 481 (2017).
17. K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister, and A. Freund, J. Cryst. Growth **68**, 727 (1984); doi:10.1016/0022-0248(84)90111-8.
18. Г. Г. Зегря, В. И. Перель, *Основы физики полупроводников*, ФИЗМАТЛИТ, М. (2009), 336 с.
19. В. М. Лалетин, Д. А. Филиппов, Н. Н. Поддубная, И. Н. Маничева, G. Srinivasan, Письма в ЖТФ **45**(9), 16 (2019).