

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 °С.

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 $\langle 100 \rangle$. 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 $\langle 100 \rangle$ (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.

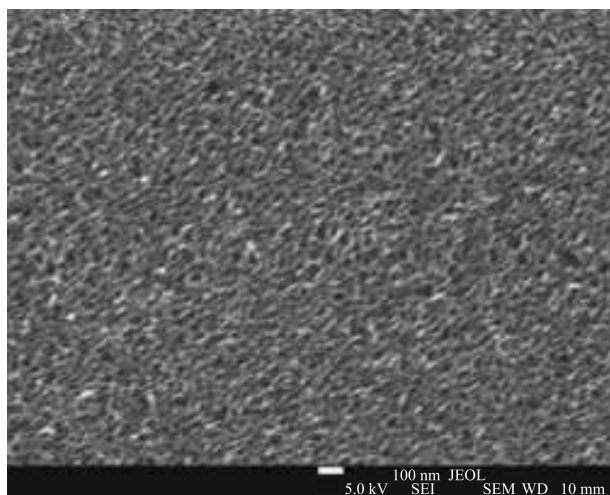


Рис. 1. Морфология поверхности мезопористой пластины p -типа (получено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)) [4]

При степени пористости порядка 75 % и толщинах стенок пор 3–10 нм удельная поверхность пор полученного материала составляет $200\text{--}250$ м²/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 $\Delta a/a_{\text{Si}}$ – параметра решетки пористого слоя относительно Si, вдоль направления $\langle 001 \rangle$, перпендикулярно поверхности образца (здесь $\Delta a = a_{\text{Si}} - a_{\text{por}}$, где a_{Si} – постоянная решетки монокристаллического кремния, a_{por} – постоянная решетки por-Si). Это означает, что в пористой структуре наблюдается деформация растяжения. Параметр рассогласования

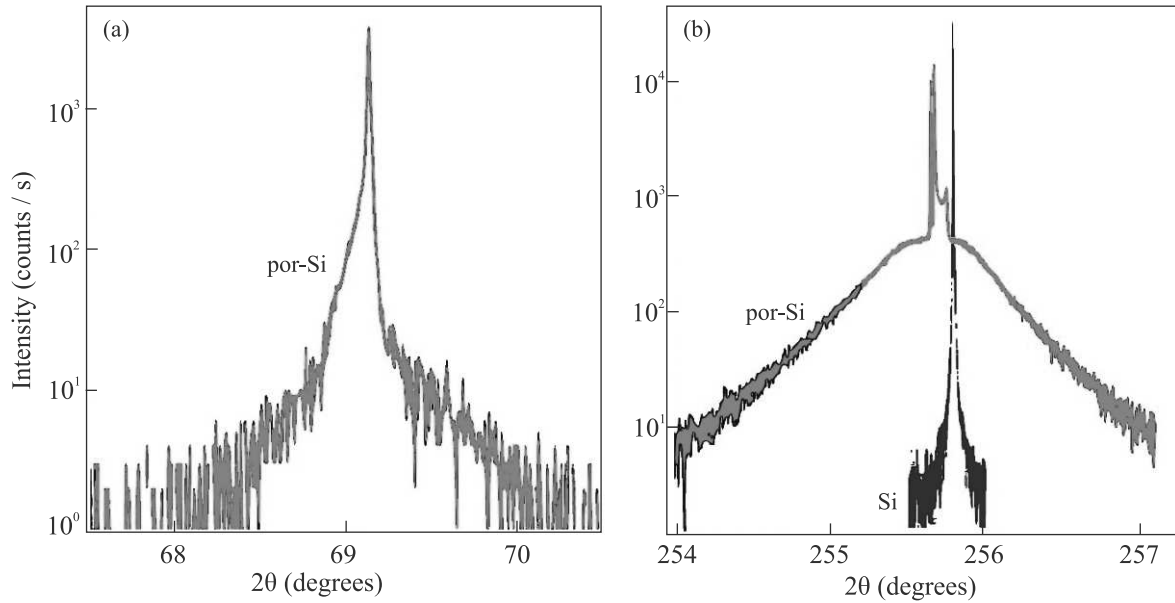


Рис. 2. (Цветной онлайн) Угловые диаграммы рентгеновской дифракции в пористом кремнии (por-Si) (a), в сравнении с монокристаллическим кремнием (Si) (b) в направлении нормали к поверхности и в плоскости пластины

решетки пористого кремния можно определить, как $\Delta a/a_{Si} = -\Delta\theta/\text{tg}\theta$ [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 $\Delta a/a_{Si}$ 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 относится 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 третье-

го 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:

$$P_\alpha = \sum_{\delta\nu} Q_{\alpha\delta\nu} \varepsilon_{\delta\nu}. \quad (1)$$

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:

$$P = Q \cdot \varepsilon. \quad (2)$$

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.

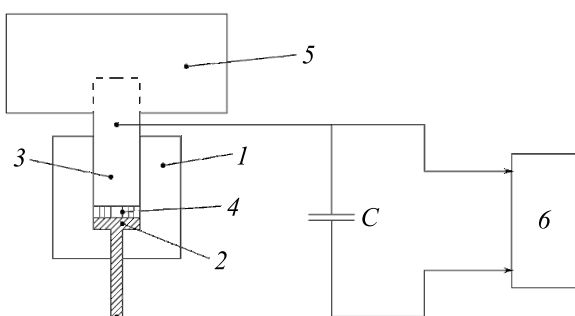


Рис. 3. Принципиальная схема измерения заряда: 1 – корпус; 2 – первый электрод; 3 – второй электрод; 4 – слой мезопористого кремния; 5 – груз; 6 – электрометрический усилитель; C – конденсатор ФТ-3

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, из-

меренное 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/Н [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. Ossicini, 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. Бобль, 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).