

10

## Особенности фотоакустического преобразования в микропористом нанокристаллическом кремнии

© А.И. Титаренко, Д.А. Андрусенко, А.Г. Кузьмич,  
И.В. Гаврильченко, В.А. Скрышевский,  
Н.В. Исаев, Р.М. Бурбело

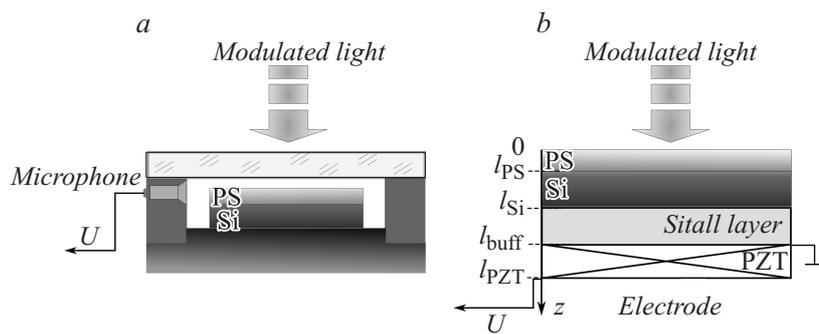
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина  
E-mail: tytarenkof@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 сентября 2013 г.

Представлены результаты исследования фотоакустического преобразования в микропористом нанокристаллическом кремнии. Экспериментально получены амплитудно-частотные и фазово-частотные характеристики фотоакустического сигнала от образцов микропористого кремния на монокристаллической подложке при их облучении светом с различной длиной волны. Измерения информативного отклика проводились газомикрофонным и пьезоэлектрическим методами регистрации. На основании предложенной математической модели показано, что различие параметров фотоакустического сигнала для разных длин волн возбуждающего излучения связано со сдвигом края фундаментального поглощения в нанокристаллическом кремнии. Отмечено, что метод пьезорегистрации более чувствителен к изменению теплофизических и оптических параметров пористого слоя.

Пористый кремний (PS), а также различные его модификации представляют большой фундаментальный интерес и являются перспективными для их использования в различных прикладных областях высоких технологий [1,2]. Свойства PS сильно варьируются в зависимости от условий и способов его получения [3], поэтому актуальными остаются вопросы разработки методов его исследования и диагностики.

Методы, основанные на фотоакустических (ФА) явлениях, эффективно применяются для исследования различных материалов, в том числе и пористых [4,5]. В частности, наибольшее распространение получили газомикрофонный (ГМ) [6] и пьезоэлектрический (ПЭ) [7]. Последние успешно применяются для определения теплофизических, оптических и механических параметров [8,9]. В данной работе проана-



**Рис. 1.** Геометрия эксперимента: *a* — газомикрофонная, *b* — пьезоэлектрическая регистрация ФА-сигнала.

лизированы особенности формирования ФА-отклика при использовании ГМ- и ПЭ-методов его регистрации в микропористом нанокристаллическом кремнии на монокристаллической подложке (PS-cSi).

Слой микропористого кремния для исследований изготавливались на пластинах *p*-Si толщиной  $300\ \mu\text{m}$  с ориентацией (100), с удельным сопротивлением  $\rho = 10\ \Omega \cdot \text{cm}$ . Состав использовавшегося электролита:  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в соотношении 1 : 1. Процесс анодирования осуществлялся в темноте при комнатной температуре с плотностью тока  $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$  в течение 10 min. Толщина пористого слоя  $l_{PS}$  приготовленных образцов, измеренная с помощью оптической и электронной микроскопии, составляла около  $7\ \mu\text{m}$ . Пористость определялась с помощью гравиметрических измерений и составляла около 65% [10]. Полученные образцы были дополнительно окислены при  $T = 400\ \text{K}$  в течение нескольких часов для стабилизации их свойств.

Поверхность образца освещалась периодически прямоугольно-модулированным светом интенсивностью  $1\ \text{mW}/\text{mm}^2$ . Для возбуждения информативного отклика использовались LED's с максимальной спектральной плотностью энергии на длинах волн  $\lambda = 475\ \text{nm}$  (синий свет) и  $\lambda = 635\ \text{nm}$  (красный свет). Диапазон частот модуляции возбуждающего излучения находился в пределах 10–1000 Hz.

При ГМ-методе регистрации (рис. 1, *a*) поглощенный свет индуцировал периодический нагрев поверхности структуры и, как следствие, контактирующего с ней приповерхностного слоя газа. Возникающее

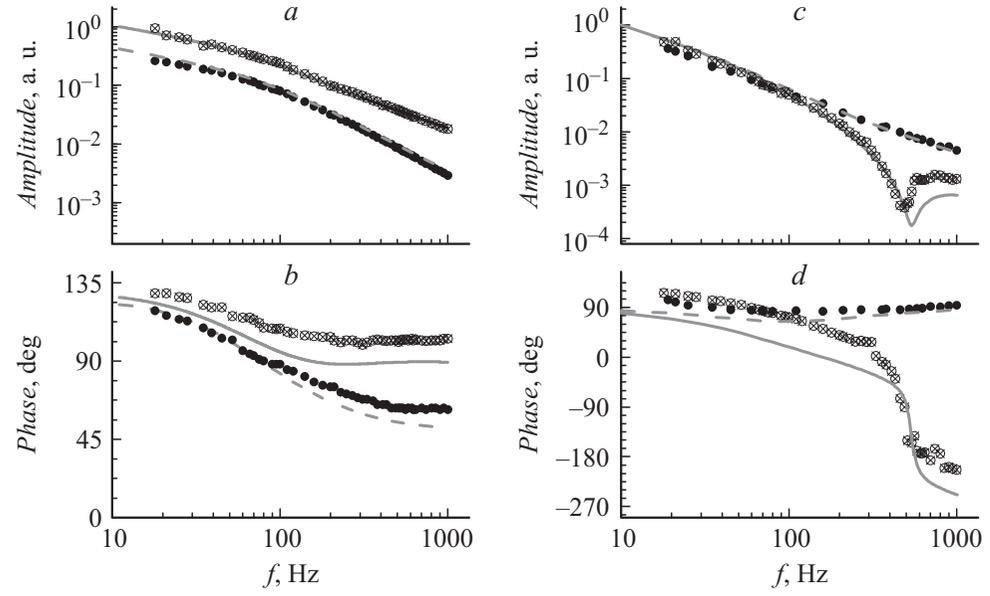
изменение давления в ФА-ячейке регистрировалось электронным микрофоном.

В случае ПЭ-метода регистрации (рис 1, *b*) поглощенный свет индуцировал термоупругие деформации исследуемой структуры (PS-cSi), которая посредством буферного слоя (ситалла,  $d_{buff} = l_{buff} - l_{Si} = 1$  mm) находилась в жестком акустическом контакте с пьезопреобразователем (ЦТС-19,  $d_{PZT} = l_{PZT} - l_{buff} = 220$  mm). Электрический сигнал, вызванный деформациями структуры, снимался с электродов пьезопреобразователя. Наличие буферного слоя с малым значением теплопроводности и коэффициента теплового расширения, во-первых, позволило локализовать переменную составляющую температуры; во-вторых, это обеспечило соотношение геометрических размеров, при котором общая толщина слоистой структуры (рис. 1, *b*) достаточно велика по сравнению с толщиной образца. Такая геометрия [11,12] позволила в дальнейшем упростить анализ экспериментально полученных результатов.

На рис. 2 приведены амплитудно-частотные (АЧХ) и фазово-частотные (ФЧХ) характеристики ФА-сигнала для разных длин волн возбуждающего излучения. Из приведенных графиков видно существенное отличие в ходе экспериментальных кривых для различных источников излучения. Логично предположить, что данные отличия могут быть связаны со смещением края фундаментального поглощения вследствие квантово-размерного эффекта, присущего наноструктурированному кремнию [13].

Для проверки данного предположения было проведено математическое моделирование АЧХ и ФЧХ ФА-сигнала. Пространственное распределение переменной составляющей температуры  $\Theta(z)$  в структуре PS-cSi, вызванное ее периодическим нагревом световым излучением, было получено исходя из уравнения теплопроводности с соответствующими граничными условиями:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} - \frac{i\omega c_{PS} \rho_{PS}}{\chi_{PS}} \Theta = -\frac{I\alpha_{PS}}{\chi_{PS}} e^{-\alpha_{PS}z}, & 0 < z < l_{PS}, \\ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} - \frac{i\omega \chi_{Si} \rho_{Si}}{\chi_{Si}} \Theta = -\frac{I\alpha_{Si}}{\chi_{Si}} e^{-\alpha_{PS}l_{PS}} e^{-\alpha_{Si}(z-l_{PS})}, & l_{PS} < z < l_{Si}; \end{cases} \quad (1)$$



**Рис. 2.** Амплитудно- (*a, b*) и фазово- (*c, d*) частотные характеристики ФА-отклика образца micro-PS для различных длин волн возбуждающего излучения:  $\otimes$  — 475 nm,  $\bullet$  — 635 nm. Метод регистрации: *a, c* — пьезоэлектрический; *b, d* — газомикрофонный. Модельные расчеты: — — 475 nm, ---- — 635 nm.

$$\begin{cases} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \\ \Theta \Big|_{z=l_{PS}-0} = \Theta_{z=l_{PS}+0}, \quad \chi_{PS} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=l_{PS}-0} = \chi_{Si} \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=l_{PS}+0}, \\ \frac{\partial \Theta}{\partial z} \Big|_{z=l_{Si}} = 0, \end{cases} \quad (2)$$

где  $c$ ,  $\rho$ ,  $\chi$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность, PS — пористого слоя, Si — монокристаллической полочки,  $\alpha$  — коэффициент оптического поглощения материала,  $I$  — интенсивность поглощенного излучения  $\omega = 2\pi f$ , где  $f$  — частота модуляции излучения. Выражение в правой части уравнений (1) соответствует источникам тепловыделения и существенно зависит от оптических параметров слоев исследуемой структуры.

Электрический сигнал  $U$ , снимаемый с микрофона (ГМ-регистрация), пропорционален давлению  $p$  „газового поршня“ [6] в ФА-ячейке и определяется следующим выражением:

$$U \sim p \sim \int_0^{-Abs(2\pi/\sigma_g)} \Theta(0) \exp(\sigma_g z) dz, \quad (3)$$

$$\sigma_g = \sqrt{(i\omega\rho_g c_g)/\kappa_g},$$

где  $\Theta(0)$  — температура на поверхности образца,  $Abs(1/\sigma_g)$  — длина тепловой диффузии в газе, индекс  $g$  указывает, что соответствующие параметры взяты для газа, т.е. в этом случае параметры ФА-сигнала зависят от тепловых и оптических свойств образца.

Результаты модельных расчетов для АЧХ и ФЧХ ФА-сигнала при ГМ-методе регистрации приведены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Согласование расчетных кривых с экспериментальными проводилось путем вариации параметров слоев структуры ( $\chi$ ,  $\alpha$ ) для достижения наилучшей корреляции между ними. Путем такого согласования были определены теплопроводность и коэффициенты оптического поглощения микропористого нанокристаллического кремния (см. таблицу).

В случае ПЭ-метода регистрации значение электрического напряжения ( $U$ ) на нижнем электроде пьезопреобразователя для рассматривае-

Величина теплопроводности микропористого кремния, определенная ФА-методами

Параметры PS		ГМ-метод регистрации	ПЭ-метод регистрации	Литературные данные
$\chi, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$		0.01	0.008	0.01–0.1 [17]
$\alpha, \text{m}^{-1}$	$\lambda = 475 \text{ nm}$	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$	$10^6 - 10^7$ [18]
	$\lambda = 635 \text{ nm}$	$1.7 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ [18]

мой геометрии может быть представлено согласно [14] в виде

$$U = \frac{\alpha_{T\_PS} E_{PS}}{1 - \nu_{PS}} \int_{l_{buff}}^{l_{PZT}} \int_0^{l_{PS}} \Theta(z') G(z, z') dz' dz + \frac{\alpha_{T\_Si} E_{Si}}{1 - \nu_{Si}} \int_{l_{buff}}^{l_{PZT}} \int_0^{l_{Si}} \Theta(z') G(z, z') dz' dz, \quad (4)$$

где  $\alpha_T$  — коэффициент теплового расширения;  $E, \nu$  — модули Юнга и Пуассона слоев структуры;  $G(z', z)$  — функция Грина, зависящая от упругих параметров материала и от геометрии исследуемой структуры, расчет которой приведен в [14].

Результаты модельных расчетов для ПЭ-регистрации ФА сигнала показаны на рис. 2, *c, d*. Так же, как и в предыдущем случае, была проведена процедура согласования расчетных и экспериментальных кривых. Однако поскольку в этом случае параметры ФА-сигнала зависят также от упругих постоянных ( $E, \nu$ ) и коэффициента теплового расширения пористого слоя ( $\alpha_{T\_PS}$ ), значения этих параметров были взяты из литературы [15,16]. Оцененные значения теплопроводности и коэффициентов оптического поглощения PS приведены в таблице.

Определенные таким образом (ПЭ-регистрация) значения параметров микропористого нанокристаллического кремния хорошо согласуются со значениями, полученными с помощью ГМ-метода, а также и с литературными данными (см. таблицу). Более того, сравнение рис. 2, *a* и *c* (*b* и *d*) показывает, что для различных источников излучения абсолютное изменение амплитуды (фазы) ФА-сигнала в случае ПЭ-метода регистрации гораздо больше, чем это изменение в случае использования ГМ-метода регистрации ФА-сигнала. В заключение отметим, что

метод ПЭ-регистрации оказался более чувствительным к изменению коэффициента поглощения исследуемого материала, что позволяет с практической точки зрения использовать его с целью определения теплофизических, оптических и упругих параметров тонких слоев в составе различных неоднородных структур.

## Список литературы

- [1] *Korotcenkov G., Cho B.K.* // Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci. 2010. V. 35. P. 153.
- [2] *Newby P.J., Canut B.* et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 014903 (9).
- [3] *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 208 p.
- [4] *Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю., Окуши Х.* et al. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 3. С. 322–326.
- [5] *Behzad K., Mahmood W., Yunus M.* et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 8266–8275.
- [6] *Rosencwaig A.* Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New York ect.: John Wiley and Sons, 1980. V. 57. 310 p.
- [7] *Jackson W., Amer N.M.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 6. P. 3343–3353.
- [8] *Monchain J.P., Bertrand L., Rousset G.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 56 (1). P. 190–210.
- [9] *Ostrovskii I., Korotchenkov O., Burbelo R.* et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 278. P. 012003.
- [10] *Gavrilchenko I.V., Benilov A.I., Shulimov Y.G.* et al. // Materials science and engineering. B. 2000. V. 76. P. 139–144.
- [11] *Андрусенко Д.А., Кучеров И.Я.* // ЖТФ. 1999. Т. 68. В. 1. С. 75–79.
- [12] *Алексеев С., Andrusenko D., Burbelo R.* et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 278. P. 012003.
- [13] *Образцов А.Н., Окуши Х., Ватанабе Х.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. В. 5. С. 629–631.
- [14] *Andrusenko D., Isaev M., Kuzmich A.* et al. // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. P. 411.
- [15] *Marvin J. Weber* Handbook of Optical Materials. Boca Raton–London–New York–Washington, D.C. CRC PRESS LLC, 2003. 536 p.
- [16] *Doghmane A., Hadjoub Z., Doghmane M.* et al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2006. V. 9. N 3. P. 4–11.
- [17] *Lysenko V., Roussel P.H., Remaki B.* et al. // J. Porous Materials. 2000. V. 7. P. 177–182.
- [18] *Bisia O., Ossicininib S., Pavesi L.* // Surface Science Reports. 2000. V. 38. Is. 1–3. P. 1–126.