МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Особливості структури та оптичні властивості багатошарових структур на основі поруватого кремнію

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Романа МАКАРЕВИЧА

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів Вікторія ШЕВЧЕНКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Макаревич Р. виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Роман МАКАРЕВИЧ. Особливості структури та оптичні властивості багатошарових структур на основі поруватого кремнію.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2022.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Вікторія ШЕВЧЕНКО, доцент кафедри фізики металів.

Багатошарові періодичні структури на основі поруватого кремнію синтезувалися шляхом електрохімічного травлення. За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано, що інтерфейси між шарами багатошарової структури є достатньо різкими і планарними як і для щойно виготовлених так і для термічно окислених зразків. В спектрах відбивання та пропускання синтезованих багатошарових структур спостерігаються широкі смуги в діапазоні 1-3 мкм, обумовлені існуванням фотонних заборонених зон. З використанням моделі ефективного середовища Бруггемана для трикомпонентної системи були визначені показники заломлення поруватого кремнію з різним ступенем окислення в області 1-3 мкм та визначені параметри багатошарових періодичних структур при різних ступенях окислення, що впливають на якість структур типу Breггівських дзеркал.

Ключові слова: багатошарові періодичні структури, поруватий кремній, окислення, спектр відбивання, фотонна заборонена зона, Breггівське дзеркало, показник заломлення.

SUMMARY

Roman MAKAREVYCH. Features of structure and optical properties of multilayer structures based on porous silicon.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2022.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Victoriya SHEVCHENKO, Associate Professor.

Porous silicon multilayer periodic structures were obtained through electrochemical etching. Using scanning electron microscopy interfaces between PS multilayer`s layers were shown to be clear and planar enough both for fresh and oxidized samples. Both in reflection and transmission spectra wide bands are observed in 1-3 micrometers range. They are effect of photonic bandgaps` existence. Refractive indexes of porous silicon in 1-3 micrometers range and parameters pf PS multilayer structures with different oxidation states that influence Bragg mirrors quality were calculated using Bruggemahn`s model for three component system.

Key words: multilayer periodic structures, porous silicon, oxidation, reflection spectrum, photonic bandgap, Bragg mirror.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 7

1.1.Виготовлення поруватого кремнію та багатошарових плівок на його основі 4

1.2.Властивості наноструктурованого кремнію 5

1.3Багатошарові кремнієві пористі структури і їх практичне застосування 7

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 8

2.1. Виготовлення багатошарових зразків на основі поруватого кремнію 8

2.2. Вимірювання спектрів поглинання та відбивання багатошарових зразків в інфрачервоній області 12

2.3. Розрахунок показника заломлення багатошарових структур з різним ступенем окислення 13

2.4. Вивчення структури поруватого кремнію 14

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 15

3.1. Структура шарів поруватого кремнію 15

3.2 Спектри ІЧ-поглинання та відбивання і хімічний склад зразків 17

ВИСНОВКИ 29

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 31

ДОДАТКИ 33

ВСТУП

Поруватий кремній (ПК), як і інші кремнійвмісні наноматеріали, є перспективними для найсучасніших біомедичних застосувань: доставки ліків, біовізуалізації, тканинної інженерії та біосенсорика [1]. Вони привернули велику увагу завдяки простоті їх виготовлення, своїм унікальним фізико-хімічним властивостям та хорошій біосумісності. Важливою особливістю структур ПК є можливість за допомогою параметрів електрохімічного анодування, таких як густина струму, склад електроліту, температура, час травлення та питомий опір підкладки, контролювати поруватість, морфологію та розмір пор, що дає можливість синтезувати періодичні багатошарові структури (фільтри Фабрі-Перо, дзеркала Брегга, оптичні мікрорезонатори, складові сонячних елементів і т. і.). Зокрема, структури з фотонною забороненою зоною на основі ПК мають унікальні оптичні властивості, які можна використовувати в сенсорах. Оптичні властивості таких структур є надзвичайно чутливими до малих змін показника заломлення поруватих шарів, що дозволяє використовувати їх для створення в тому числі біосенсорів. Висока чутливість таких сенсорів пов'язана з їх фотонною зонною структурою. Проникнення молекул аналіту всередину структури змінює ефективний показник заломлення, і, таким чином, впливає на параметри багатошарової періодичної структури, такі як спектральне положення, інтенсивність та ширину смуг відбивання в оптичних спектрах.

З метою покращення стабільності структур на основі ПК, а також для покращення їх оптичних властивостей іноді використовують їх часткове або повне окислення. Метою даної роботи було сформувати багатошарові структури із заданими оптичними властивостями та розрахувати характеристики таких структур при різних ступенях окислення.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Виготовлення поруватого кремнію та багатошарових плівок на його основі

Основним методом синтезу наноструктурованого поруватого кремнію є контрольоване електрохімічне травлення суцільних кремнієвих пластин в різноманітних електролітах, найчастіше в розчинах на основі плавикової кислота або гідроксиду калію [2]. Система для електрохімічного травлення кремнію складається з елементів зображених на Рис.1: (a) - анод який і є кремнієвою пластиною, що піддається травленню; (b) - катод, зазвичай виготовлений з платини для запобігання процесу корозії; (c) - електроліт, що забезпечує перенос іонів від катоду до аноду і містить реагенти для травлення; (d) - електрод порівняння, що може бути довільним стандартним електродом (Ag/AgCl) або благородним металом (наприклад платина).

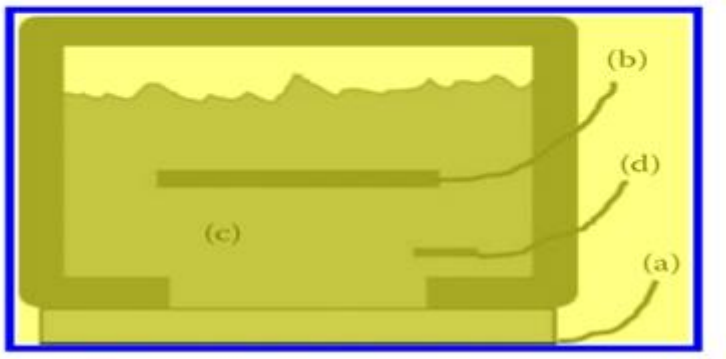


Рис.1.1. Система електрохімічного травлення кремнію: (a) кремнієвий анод; (b) – платиновий катод; (c) – електроліт; (d) – електрод порівняння

Не необхідною, але бажаною є наявність контролю температури та системи перекачування електроліту. Температурний контроль є важливим, оскільки дифузія агента травлення та електричні характеристики напівпровідника

сильно залежать від температури, а накачування електроліту запобігає вичерпуванню електроліту на поверхні утворюваних пор. Іншими контрольованими параметрами системи є густина струму, освітленість, тип легуючої домішки та ступінь легування зразка. Вони впливають на швидкість травлення та пористість утвореного зразка [3].

Виготовлення багатошарових структур на основі поруватого кремнію можливо такими методами, як 1) електрохімічне травлення періодично легованого кремнію при сталій густині струму та освітленості системи, 2) зміна освітленості системи з однорідно легованим кремнієм n-типу при сталій густині струму, 3) зміна густини струму в системі з однорідно легованим зразком кремнію (при сталій освітленості системи). Метод зміни густини струму при електрохімічному травленні однорідно легованої кремнієвої пластини є найпоширенішим з вище перерахованих, зокрема з тієї причини, що процес є самообмежуваним і відбувається в основному у вершинах внутрішніх поверхонь пор, а тому не впливає на вже сформований шар пористого кремнію. Це відбувається за рахунок утворення "тунелів" між вже утвореними порами. Формування власне послідовних шарів з різною пористістю в даному випадку відбувається за рахунок перекриття зон вичерпування кремнію на стінках пор в моделі діода Шотткі застосованій щодо межі розділу кремній-електроліт. Леман і Гозель запропонували квантову модель, в якій зниження концентрації носіїв заряду у вже сформованому пористому шарі пов'язано з збільшенням ширини забороненої зони яка діє як бар'єр при дифузії дірок із об'єму кремнію до стінок пор (межі розділу кремній-електроліт) [4].

1.2 Властивості наноструктурованого кремнію

Більшість фізичних величин, які характеризують механічні, термічні оптичні властивості поруватого кремнію мають доволі широкий діапазон значень для

цього матеріалу остільки значною мірою залежать від ступеня його пористості, який може варіюватися від 5% до 95% [5]. Власне механічні властивості поруватого кремнію, окрім пористості, залежать від багатьох інших факторів, наприклад, типу домішок (n-/p-тип), рівня субстрату із суцільного кремнію (у випадку шару пористого кремнію на субстраті) [6]. Проте для всіх випадків (незалежно від варіацій впливу інших факторів) механічні властивості поруватого кремнію набагато поступаються таким для суцільного. Зокрема своєрідний характер зміни твердості при зростанні пористості: спочатку твердість знижується поступово із збільшенням пористості починаючи від рівня суцільного кремнію згідно з залежністю $(1-P)^{2/3}$, а потім різко падає до 10% цього значення коли пористість починає перевищувати 75%. Це пояснюється зміною в структурній морфології, від сильно зв'язаної мережі шнуроподібних об'єктів до слабо зв'язаної системи ізольованих нанокристалітів.

Перше дослідження пружних властивостей поруватого кремнію було проведено у 1984 році: з допомогою рентгенівських вимірювань кривизни шару пористого кремнію на субстраті було визначено модуль Юнга E зразка p^+-кремнію з пористістю P=0,54, що виявився на 1 порядок своєї величини менший від такого для суцільного кремнію, та подальше зменшення цієї величини із з подальшим збільшенням пористості. Пізніше ці результати були також підтверджені для значень пористості p^+-кремнію від 0,36 до 0,90. Також виявлено хороше узгодження пружних властивостей поруватого кремнію із моделлю Гібсона-Ешбі, в якій механічні властивості піни розглядаються як пов'язані з її мікроструктурою і природою матеріалу, що утворює порожнини [3].

1.3 Багатошарові кремнієві пористі структури і їх практичне застосування

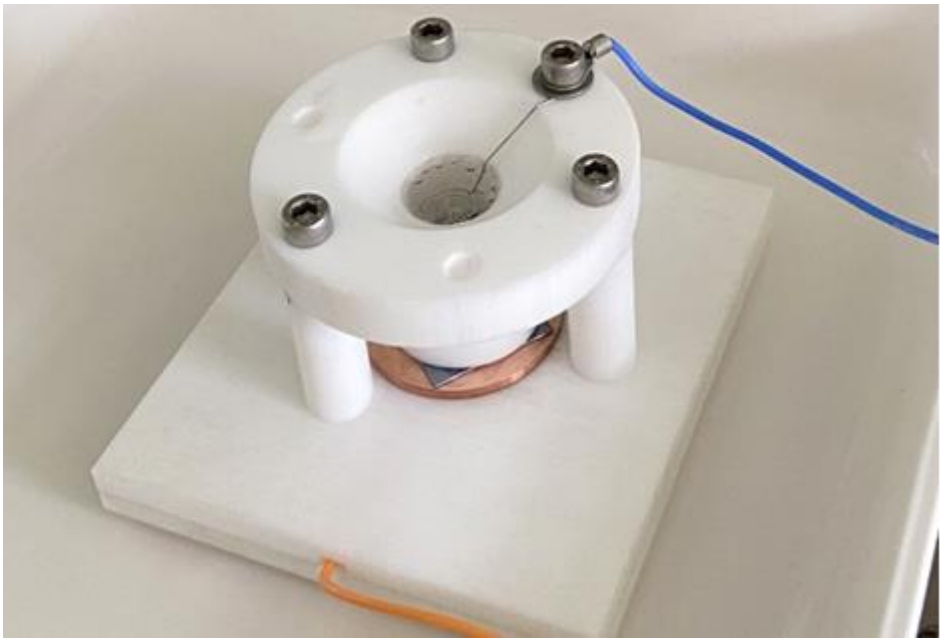
З моменту публікації перших статтей, що демонстрували можливість синтезу багатошарових структур на основі пористого кремнію в 1994 році, було виявлено досить широкий спектр застосування таких структур [7]. Прикладом є утворення настроюваних одновимірних фотонних пристроїв (таких, як брегівські дзеркала, ругатні фільтри, мікропорожнини та хвилеводи). Останні використовуються в якості хімічних та біохімічних датчиків (зокрема було підтверджено можливість створення оптичних біодатчиків на основі мікропорожнин в багатошарових кремнієвих пористих структурах на підкладці із кремнію на ізоляторі для виявлення ДНК та інших активних біомолекул [8], а також біодатчиків коефіцієнта заломлення на основі резонатора з решіткою Брегга), в оптоелектроніці (зокрема було виявлено можливість синтезу гібридних оптоплазмонних платформ на основі брегівських дзеркал з багатошарових кремнієвих пористих структур та 2-вимірної полімерної нанограткі атомів золота [9]), в сонячних батареях тощо. Одним з перших прикладів застосування цих структур є створений ще в 2001 році інфрачервоний газовий спектрометр. Основними перевагами багатошарових структур пористого кремнію є швидкість, дешевизна та технологічна простота синтезу практично будь-яких комбінацій його шарів з достатньою оптичною густиною для демонстрації очікуваних оптичних властивостей та характеристик [4].

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Виготовлення багатошарових зразків на основі поруватого кремнію

Для отримання зразків ПК використовувався метод електрохімічного анодування у суміші 48% водного розчину плавикової кислоти та етилового спирту у співвідношенні 1:1. Фотографія та схема комірки з фторопласту, в якій проводився процес, представлені на рис. 2.1. При виготовленні ПК в якості субстрату використовувалися пластини p^+-кремнію орієнтації (100) (легованого бором монокристалічного кремнію з питомим опором 0,01 Омсм). Формування ПК відбувалося на поверхні пластини кремнію, на якій створюється додатній заряд.

а)



б)

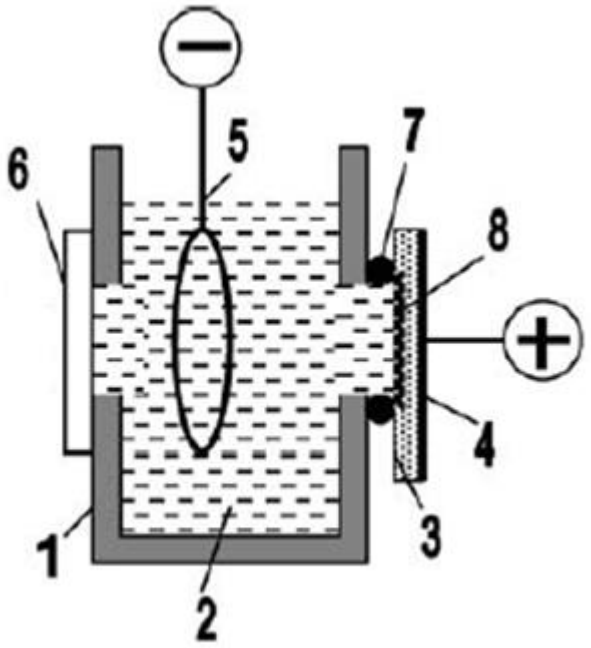


Рисунок 2.1. (а) Фото електролітичної комірки для виготовлення ПК; (б) Блок-схема установки для виготовлення ПК. 1 – тефлонова ванна, 2 – електроліт, 3 – кремнієва підкладка, 4 – металевий контакт, 5 – платиновий електрод, 6 –вікно, 7 – ущільнювальне кільце, 8 – пористий кремній.

Використовувалась густина струму анодного травлення 20÷200 А/см^2. Для досягнення однорідності за глибиною при травленні зразків було використано такі прийоми як анодування кремнію в періодичному (імпульсному) режимі та перемішування електроліту поблизу поверхні зразка. Періодичний імпульсний режим забезпечувався двома періодичними процесами: 2 секунди здійснювалося анодування, після чого на 2 секунди струм вимикався (2с:2с).

Зразки багатошарових структур пористого кремнію формувалися як періодичні, тобто як такі, що складалися з двох типів шарів ПК різної поруватості. Найбільший інтерес з практичної точки зору становлять багатошарові структури з великою різницею пористостей шарів. Однак, експериментально комбінувати шари при різниці їх поруватостей більше 30%

виявилося неможливим, оскільки такі структури руйнувалися в процесі сушки (як правило по границі між шарами). Причиною цього явища була суттєва різниця морфології пор та їх розміру в комбінованих шарах.

Отже, нами були виготовлені зразки, що складалися з шарів з різницею пористостей від 10 до 23%. Різниця поруватостей 20-23% виявилась оптимальною. З урахуванням цього, було виготовлено дві серії експериментальних зразків багатошарового нанопоруватого кремнію з різницею поруватостей у вищеназваному діапазоні. Кожний зразок складався з двох видів шарів пористого кремнію з різними поруватостями. В зразках 1 та 2 чергувалися шари з поруватостями 40 та 60%, в зразках 3 та 4 – 49 та 72%.

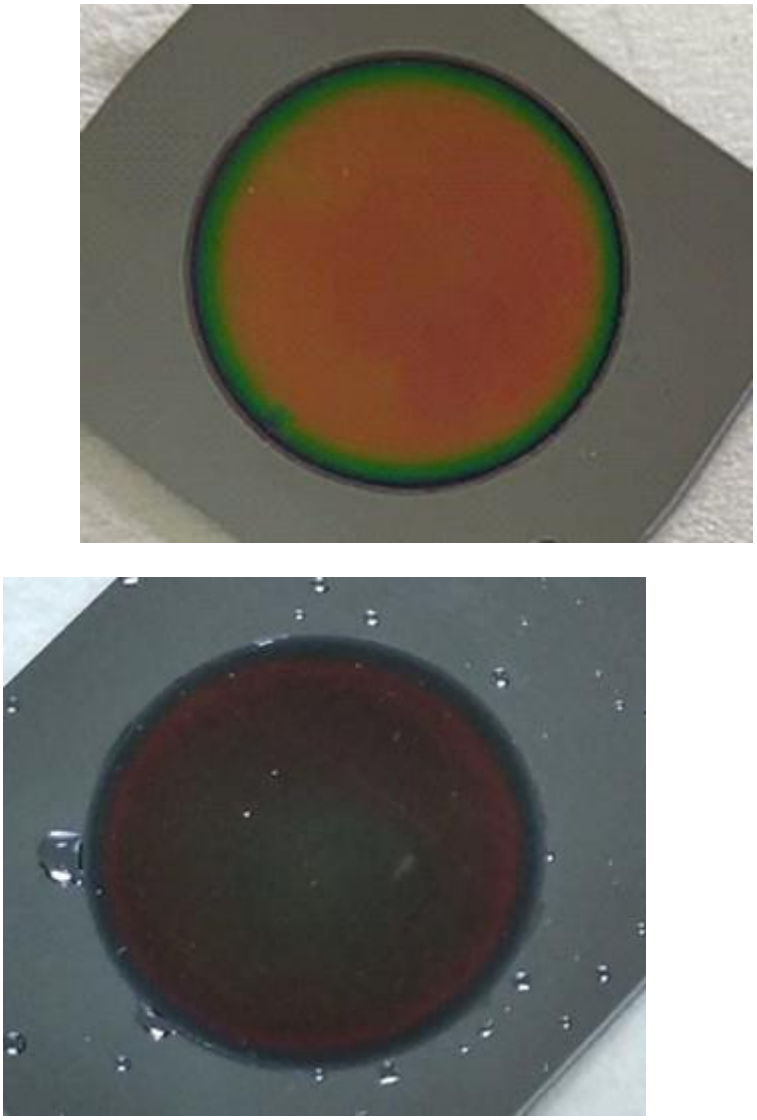


Рисунок 2.2. Фото зразків 3 (зліва) та 2 (справа)

Товщина багатошарових структур 1-5 - приблизно 30 мкм, зразка 4 - близько 4,5 мкм. В таблиці 2.1 наведено параметри процесу анодування багатошарових структур, такі як густини струму анодування шарів j_1 та j_2, часи їх травлення t_1 та t_2,, кількість пар шарів (періодів). На рис 2.2 наведено фото двох багатошарових зразків. Видно, що зразки мають різний колір, причиною чого є різниця в товщинах та поруватостях шарів, з яких вони складаються.

Таблиця 2.1. Параметри процесу анодування багатошарових структур

Зр.№	Густ. струму анодування j_1, мА/см^2	Час травл. t_1, c	Густ. струму анодування j_2, мА/см^2	Час травл. t_2, c	Кількість періодів
1	130	1,9	20	5,3	83
2	130	2,9	20	8,2	83
3	200	1,58	40	3,88	70
4	200	1,58	40	3,88	11

Після процесу анодування зразки було промито етиловим спиртом. Структури ПК висушувалися в потоці повітря при кімнатній температурі.

Зразки формувалися за принципом одновимірних фотонних кристалів (Брегівських дзеркал). Тобто товщини та поруватості шарів підбиралися за певним співвідношенням, що докладно описано в розділі 3.

2.2. Вимірювання спектрів поглинання та відбивання багатошарових зразків в інфрачервоній області

Спектри пропускання знімались в діапазоні 400-4000 см$^{-1}$ при кімнатній температурі з використанням інфрачервоного Фур'є-спектрометра Bruker Vertex 70v. Сформовані для даного досліду шари ПК після процесу анодування були відокремлені від підкладки за допомогою нетривалого (1с) збільшення густини струму до 500 мА/см^2. Для синтезу зразків були використані сильно леговані пластини кремнію р-типу. Причиною необхідності вимірювати спектри поглинання ПК без підкладки було сильне поглинання вільними носіями заряду в кремнієвій підкладці, яке при високій концентрації носіїв проявляється в спектрах оптичного поглинання.

Отримання спектрів відбивання зразків в діапазоні довжин хвиль 0.8-4 мкм здійснювали за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра Bruker Vertex 70v та спеціальної приставки; при цьому кут падіння становив 11 градусів. Такий вибір спектрального діапазону (зразки виготовлялися так, щоб смуга відбивання була в цьому діапазоні) був обумовлений двома причинами: прозорістю кремнію в ближній інфрачервоній області та необхідністю визначення параметрів багатошарових структур з тонкими шарами до 300 нм згідно з поставленим завданням.

2.3. Розрахунок показника заломлення багатошарових структур з різним ступенем окислення

Для розрахунку показників заломлення багатошарових структур поруватого кремнію в якості моделі ефективного середовища було використано ізотропну модель Бруггемана. Для неокислених зразків поруватого кремнію використовувався її двокомпонентний випадок (2 компоненти системи - кремній та повітря), для окислених - трьохкомпонентний (третім компонентом є діоксид кремнію). При цьому при переході від неокислених до окислених зразків модель Бруггемана враховує залежність збільшення об'ємної частки оксиду кремнію від зменшення такої елементарного кремнію (тобто факт переходу фази елементарного кремнію у фазу діоксиду кремнію із пропорційним збільшенням об'єму при окисленні зразків). Рівняння Бруггемана для двокомпонентної системи:

$$f_{Si}((\tilde{n}_{Si}^2-\tilde{n}^2)/(\tilde{n}_{Si}^2+2\tilde{n}^2))+f_{por}((\tilde{n}_{por}^2-\tilde{n}^2)/(\tilde{n}_{por}^2+2\tilde{n}^2))=0 \quad (2.1)$$

де $\tilde{n}_{Si}$, $\tilde{n}$, $\tilde{n}_{por}$ - (рахуванням коефіцієнта екстинкції) показники заломлення кремнію, пористого кремнію та повітря відповідно, f_{Si} та $f_{por}=1-f_{Si}$ об'ємні частки кремнію та пор (повітря) відповідно. Остільки розрахунок показників заломлення здійснюється для довжин хвиль в діапазоні 0,8-4 мкм в якому поглинання кремнію є малим, виконується умова $n^2k^2<<1$, а звідси

$$\mathbf{Re}\left\langle \tilde{n}^2 \right\rangle = \mathbf{Re}\left[(n + ik)^2\right] \cong n^2 \quad . \qquad (2.2)$$

Рівняння Бруггемана для трьохкомпонентної системи:

$$F(f-x)+2{,}27xG-V(1-f-1{,}27x)=0, \qquad (2.3)$$

де

$F=(n_{Si}^2 - \tilde{n}^2)/(\tilde{n}_{Si}^2 + 2n^2)$,

$G=(n_{SiO2}^2-n^2)/(n_{SiO2}^2+2n^2)$,

$V=(1-n^2)/(1+2n^2)$,

$f=1-p_{in}$,

де p_{in} - початкова пористість зразка, x - об’ємна частка кремнію, що окислився (окислення кожного атома кремнію призводить до збільшення у 2,27 рази об’єму твердої фази, пов’язаної з ним), n - ефективний показник заломлення системи. Таким чином, остаточний об’ємний склад системи:

об'ємна частка кремнію - (f-x);
об'ємна частка SiO2 - g=2,27x;
пористість - p=1-f-1,27x [10].

2.4. Вивчення структури поруватого кремнію

Структура поперечних перерізів зразків ПК та товщина багатошарових зразків вивчалася з використанням скануючого електронного мікроскопа Vega 3 Tescan.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Структура шарів поруватого кремнію

За допомогою скануючої електронної мікроскопії були вивчені поперечні розрізи багатошарових зразків на кремнієвих підкладках було оцінено якість границі між сусідніми шарами з різними поруватостями та нижнім шаром ПК та підкладкою.

На рис. 3.1 представлено поперечний переріз зразка, що має 83 шари. Виходячи з рисунку, загальна товщина багатошарової структури складає 27,8мкм.

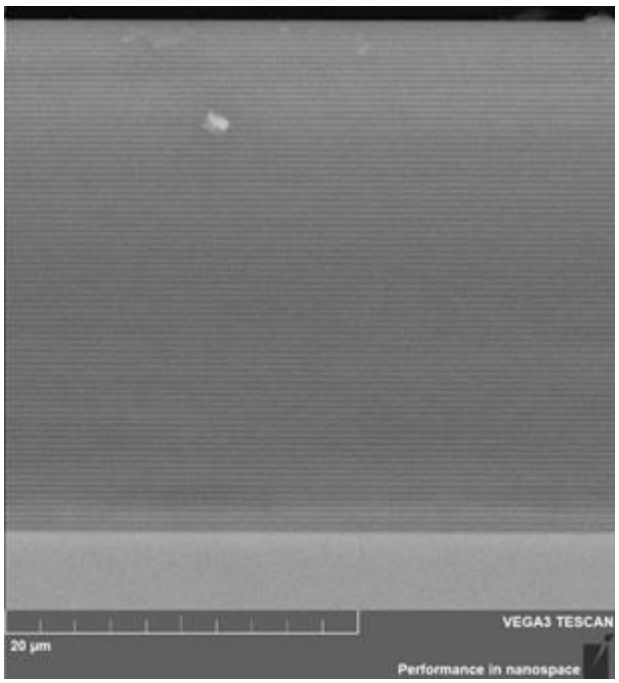


Рис. 3.1. Поперечний переріз зразка 1, що має 83 шари, поруватості шарів 40 та 60 %.

Це менше розрахованої товщини при виготовленні цього зразка, що була 30,2 мкм. При розрахунку товщини шарів обчислювалися, враховуючи швидкість росту ПК при різних густинах струму. Використовувалися такі дані: для густини струму 20 мА/см^2 і поруватості 40% швидкість росту

складала 1,71 мкм/хв., для густини струму 130 мА/см^2 і поруватості 60% швидкість росту складала 6,58 мкм/хв. Причин розбіжності може бути дві: а) при травленні багатошарових структур на границі цей процес може сповільнятися; б) при вимірюванні товщини за допомогою СЕМ, площа поверхні поперечного перерізу не була строго горизонтальною.

Межа між багатошаровою структурою з ПК та підкладкою є досить рівною, перехід різкий. Більш чітко границю між сусідніми шарами можна побачити на рис. 3.2. Чітко побачити структуру кожного шару не вдалося, але видно, що сусідні шари відрізняються. Зразки є мезопоруватими, тобто мають діаметр пор 10-30 нм.

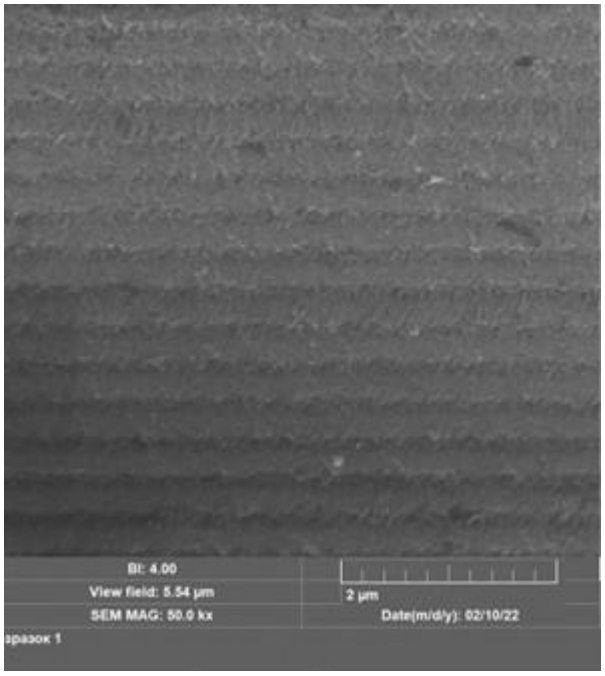


Рис. 3.2. СЕМ зображення структури зразка 1.

В роботі здійснювалося окислення зразків, що проводилося в печі на повітрі при температурі 1000° С протягом 3 та 40 хвилин. Трихвилинна термічна обробка не призвела до значних структури зразків. Сорокохвилинна ж обробка змінила структуру шарів. Порівняння поперечних перерізів окисленого протягом 40 хвилин та неокисленого зразків ПК показано на рис. 3.3. Видно, що шари з меншою поруватістю стали майже однорідними, а з

більшою – залишились з порами. Це може свідчити про те, що за 40 хвилин шари з меншою поруватістю (40%) стали непоруватими, тобто частина кремнію окислилась і окисел заповнив пори. Це відбулося через те, що при переході кремнію в оксид кремнію об'єм речовини збільшується в 2.27 рази. Через повне окислення шарів з меншою поруватістю доступ кисню до шарів з більшою поруватістю припинився і окислення відбулося неповністю, тобто в таких шарах міг залишитися неокислений кремній та пори. Слід відмітити, що якість границі між сусідніми шарами несуттєво впала. Тобто межа стала більш розмитою. Товщина шарів суттєво не змінилася. Зміна товщини шарів могла відбутися на заключній стадії окислення після заповнення пор оксидом або навіть до цього, в разі існування пор різного розміру.

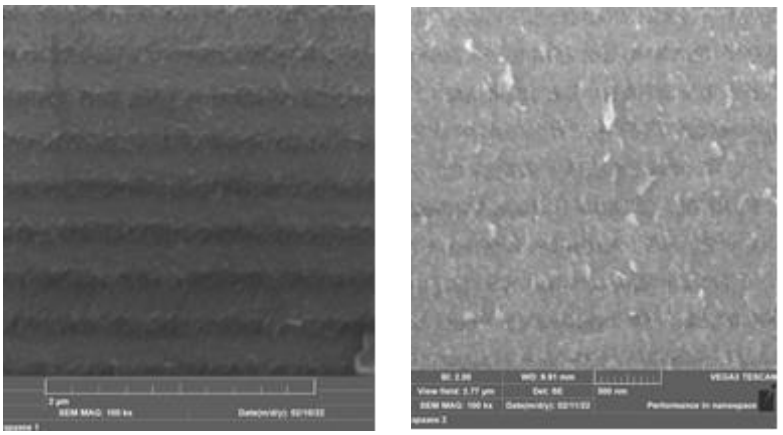


Рис.3.3. Поперечні перерізи зразка 1 до та після окислення протягом 40 хвилин.

3.2 Спектри ІЧ-поглинання та відбивання і хімічний склад зразків

Спектр ІЧ-поглинання для зразка 3, що зберігався на повітрі два тижні представлено на рис.3.4. Багатошарова структура ПК після процесу анодування для цього експерименту була відокремлена від підкладки шляхом збільшення густини струму до 500 мА/см^2 на 1 секунду. Необхідність знімати спектри поглинання без підкладки була обумовлена сильним поглинанням ПК на підкладці, ймовірно, вільними носіями заряду в кремнієвій підкладці, що

проявляється в спектрах поглинання в ІЧ-області при великій концентрації в даному випадку дірок в сильно легованому кремнії.

В спектрі ІЧ-поглинання спостерігається широка смуга, центр якої припадає на довжину хвилі 665 $см^{-1}$ (1557 нм), півширина складає близько 2500 $см^{-1}$ (652 нм), пропускання в мінімумі близьке до нуля (біля 1%). Ця смуга обумовлена особливою будовою багатошарової структури зразка 3 та пов'язана з існуванням фотонної забороненої зони в області, де спостерігається ця смуга.

За допомогою ІЧ спектрів пропускання визначають хімічні зв'язки поверхні ПК. В літературі [11] зв'язкам $Si-H_x$ в спектрах ПК приписують смуги в діапазоні 610-667 $см^{-1}$, що відповідають деформаційним коливанням зв'язків $Si-H_x$, смугу при 905 $см^{-1}$, що відповідає коливанню ножничного типу зв'язку $Si-H_2$, а також смуги в діапазоні 2020-2200 $см^{-1}$, обумовлені валентними коливаннями зв'язків Si-H, $Si-H_2$ та $Si-H_3$ при 2089 $см^{-1}$, 2115 $см^{-1}$ та 2137 $см^{-1}$. Оскільки в смугу в області 610-667 $см^{-1}$ досить суттєвий внесок можуть давати коливання зв'язків Si- Si, а смуга при 905 $см^{-1}$, дає інформацію тільки про зв'язки $Si-H_2$, і обидві вони мають меншу інтенсивність ніж смуги в діапазоні 2050-2200 $см^{-1}$, то саме останню як, правило відслідковують при дослідженнях. Інформацію про кремній-кисневі зв'язки надає широка смуга в діапазоні 1050-1200 $см^{-1}$, пов'язана з модою розтягу зв'язків Si-O-Si. Смуга при 1100 $см^{-1}$ свідчить про окремі приповерхневі містки Si-O-Si на поверхні ПК, асиметрична смуга великої ширини (півширина якої сягає 200 $см^{-1}$) з мінімумом при 1070 $см^{-1}$ та плечем свідчить про утворення оксиду кремнію стехіометричного складу SiO_2. Отже, спектри ІЧ пропускання показали значну кількість SiH_x та невелику кількість Si-O груп на поверхні до термічної обробки ПК. Після термічної обробки кількість SiH_x сильно знижується та кількість Si-O зростає.

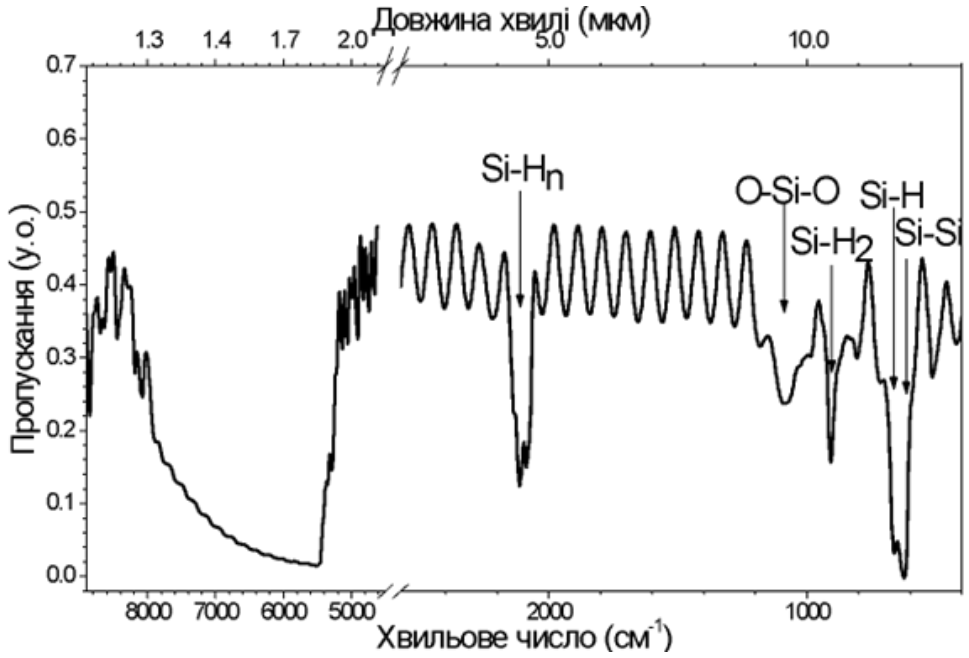


Рис.3.4. Смуга, пов’язана з існуванням фотонної забороненої зони та смуги, пов'язані зі зв'язками Si-H та Si-O-Si в ІЧ спектрах багатошарових ПК.

В спектрі відбивання цього ж зразка в діапазоні 1.882 - 1.231 мкм, спостерігається смуга з центральною довжиною хвилі близько 1.557 мкм, де відбивання досягає високих значень. Характеристики смуг пропускання та поглинання співпадають, що видно з рис.3.5.

В спектрах відбивання можна побачити і смуги, що пов’язані зі зв‘язками $Si\text{-}H_{x,}$ але їх інтенсивність є малою і їх важко виокремити на фоні інтерференційних смуг (рис.3.6).

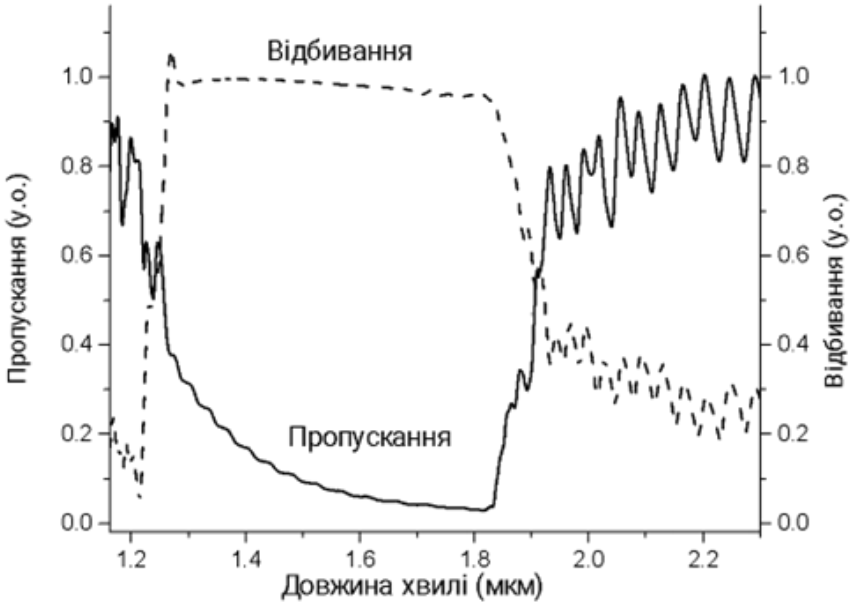


Рис.3.5. Смуга, пов’язана з існуванням фотонної забороненої зони, в спектрі пропускання та відбивання зразка 3.

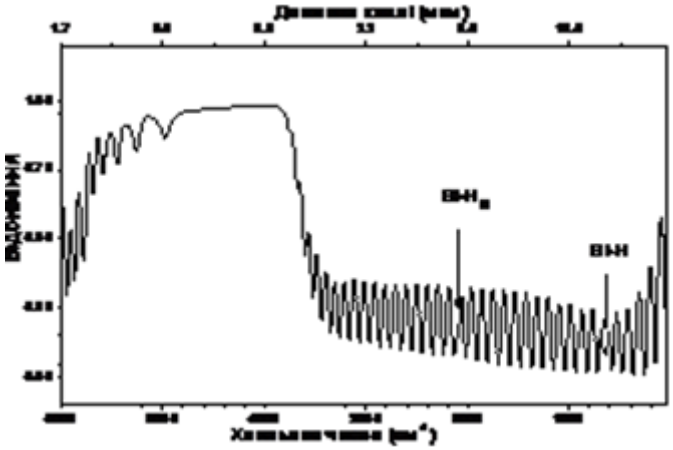


Рис.3.6. Смуга, пов’язана з існуванням фотонної забороненої зони та смуги, пов'язані зі зв'язками Si-H та Si-O-Si в ІЧ спектрах багатошарового зразка 2.

Положення та ширина смуги, обумовленої особливою будовою багатошарової структури зразків, залежить від товщини та показника заломлення шарів, з

яких він складається. Зразки були сформовані за принципом одновимірних фотонних кристалів - Брегівських дзеркал, що є набором двох типів тонких шарів з різними показниками заломлення, що чергуються. Оптичні товщини шарів в таких структурах обирали так, щоб для променів, відбитих від меж поділу двох середовищ, спостерігалося взаємне підсилення в результаті їх інтерференції.

Умова, коли за нормального падіння, відбиті від границь шарів хвилі знаходяться в однаковій фазі, і виникає фотонна заборонена зона першого порядку з центром на довжині хвилі λ має вид:

$$\lambda_0/2=n_1 d_1+n_2 d_2, \qquad (3.1)$$

де d_1 та d_2 –товщини, а n_1 та n_2 – показники заломлення першого та другого шарів, відповідно; λ_0- центральна довжина хвилі (ширина смуги відбивання може бути достатньо великою), на якій буде спостерігатися максимум відбивання. $d_1 + d_2$ є періодом багатошарової структури.

Показник заломлення (як і діелектрична проникність) ПК залежить від поруватості: зі збільшенням поруватості зростає показник заломлення. Поруватіть ПК залежить від густини струму анодування. Тому періодичні структури, такі як Брегівські дзеркала з ПК дуже просто створити. Потрібно періодично змінювати густину струму, попередньо розрахувавши які товщини та поруватості шарів необхідно реалізувати. Щоб дзеркало було високої якості (мало великі коефіцієнт відбивання та спектральну ширину смуги відбивання) необхідно щоб різниця між показниками заломлення сусідніх шарів була достатньо великою, тобто суттєво відрізнялися їх поруватості. Також важливо, щоб границі між шарами були достатньо чіткими, що спостерігалося на СЕМ зображеннях досліджуваних зразків. Для максимального коефіцієнта відбивання товщини та показники заломлення шарів в Брегівському дзеркалі обираються так, щоб виконувалась умова:

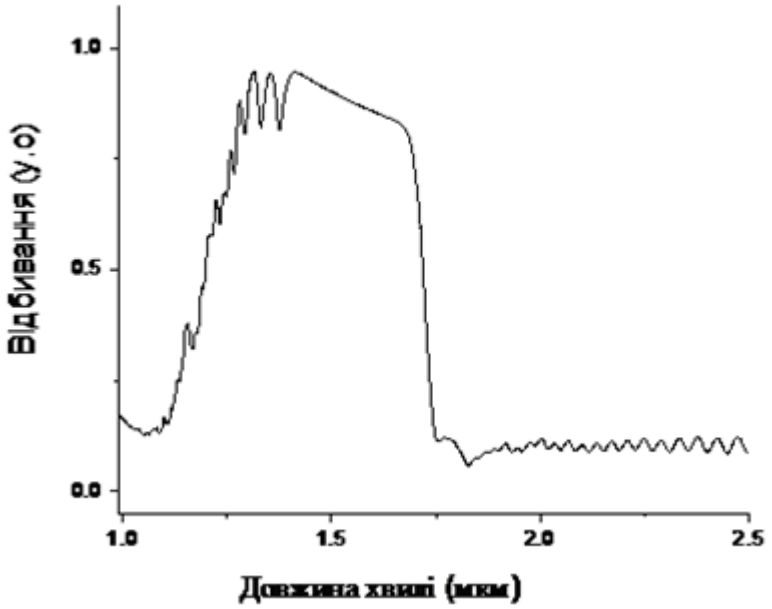


Рис.3.7. Смуга відбивання зразка 1.

$$\lambda/4=n_1 d_1=n_2 d_2 \qquad (3.2)$$

Експериментальні спектри відбивання зразків 2 та 3 були представлені на рис 3.5 та 3.6. Спектр відбивання зразка 1 показаний на рис. 3.7.

При формуванні зразків показники заломлення розраховувалися за моделлю Бруггемана для двокомпонентної системи [13]. Показники заломлення ПК різної поруватості p надані в таблиці 3.1. Розраховані товщини шарів в багатошаровій структурі були обрані так, щоб з невеликою похибкою виконувалася умова 3.2. В таблиці 3.2 надані товщини та поруватості зразків 1-3.

Таблиця 3.1. Показники заломлення ПК різної поруватості

p, %	n
40	2,43
49	2,17

60	1,85
72	1,51

Таблиця 3.2. Товщини та поруватості шарів у досліджуваних багатошарових структурах

Зр.№	p_1, %	d_1, мкм	p_2, %	d_2, мкм	Кількість періодів
1	60	0,210	40	0,154	83
2	60	0,326	40	0,247	53
3	72	0,242	49	0,174	70

Характеристики спектрів зразків 1-3 та розраховані параметри для них зведені в таблиці 3.3. Ширина смуги відбивання вимірювалася на половині висоти смуги відбивання. Центральна довжина хвилі розрахована знаходилась по формулі 3.1, ширина стоп-зони розрахована - по формулі

$$\Delta\lambda=(4/\pi)\lambda_0 \arcsin((n_2-n_1)/(n_2+n_1)) \qquad (3.3)$$

Таблиця 3.3. Характеристики спектрів досліджуваних багатошарових структур

Зр.№	Центральна довжина хвилі спектру відбивання, мкм	Ширина смуги відбивання, мкм	Центральна довжина хвилі розрахована, мкм	Ширина стоп-зони розрахована, мкм
1	1,46	0,514	1,525	0,264
2	2,23	0,88	2,407	0,417
3	1,45	0,652	1,456	0,341

Для структури Бреггівського дзеркала центральна довжина хвилі смуги відбивання, інтенсивність відбиття, форма та ширина на половині висоти смуги сильно залежать від показників заломлення шарів з високим та

низьким показником заломлення. Наприклад, відношення цих показників заломлення безпосередньо впливатиме на ширину стоп-зони. Вузька смуга буде кращою для зондування, щоб точно визначити її положення. Бреггівські дзеркала з широкою смугою, з іншого боку, є кращими для застосування в оптичних фільтрах або як відбивачі з тильного боку у виробництві сонячних елементів.

На практиці використовуються багатошарові структури з різним ступенем окислення. Слабо окислені зразки створюють для пасивації поверхні ПК стабільним оксидним покриттям, оскільки пасивована воднем поверхня щойно виготовленого ПК є нестабільною. В значній мірі окислені зразки мають кращі оптичні властивості. Одним з основних обмежень для використання ПК є їх поглинання у видимому спектральному діапазоні. У разі поруватого кремнію пропускання структури визначається об'ємною часткою кремнію, яка поглинає у видимому спектральному діапазоні. Ідея створення періодичної багатошарової структури на основі прозорого пористого матеріалу є дуже цікавою, оскільки немає принципових обмежень для виготовлення великої кількості шарів, для яких немає невідповідності решітки між сусідами. Спектри зразків, що використані в даній роботі, є в ІЧ діапазоні, де кремній стає прозорим, але отримані дані по зміні ключових характеристик багатошарових структур можна узагальнити.

Розрахунок параметрів окислених зразків здійснювався з використанням моделі Бруггемана для трикомпонентної системи по формулам 2.3. Загальний вигляд залежностей показника заломлення від ступеню окислення представлені на рис.3.8. Більш детально кожна із залежностей n(x) та n(s) (де s=x/f - частка окисленого кремнію відносно початкового його вмісту) із відповідною апроксимацією продемонстрована в додатку А.

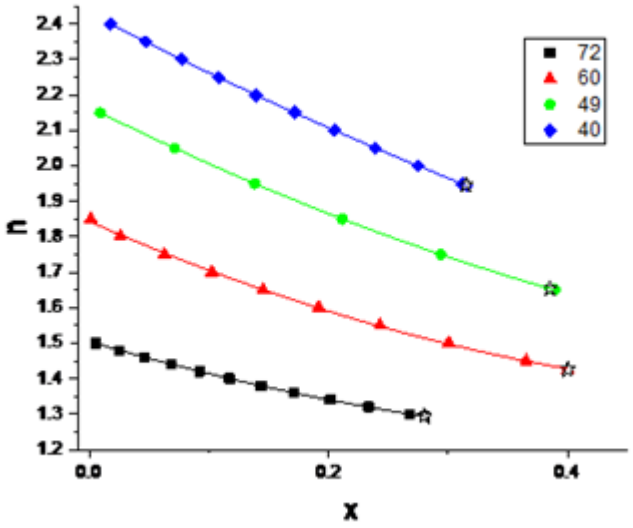


Рис.3.8. Залежності показника заломлення ПК з різною поруватістю (40,49,60 та72%) від об'ємної частки кремнію, що окислився, х.

В таблиці 3.4 представлені показники заломлення ПК з різною поруватістю для різного ступеню окислення (х - об'ємна частка кремнію, що окислився). Жирним позначені показники заломлення для максимального окислення для кожної поруватості. Зразки з початковою поруватістю 40 та 49% при повному окисленні складаються з двох фаз – кремнію та оксиду кремнію. Зразки з початковою поруватістю 60 та 72% при повному окисленні складаються з двох фаз – повітря (пор) та оксиду кремнію.

Таблиця 3.4. Показники заломлення окисленого ПК з різною поруватістю та ступенем окислення

Порува-тість початкова, %	***n*** x=0,01	***n*** x=0,05	***n*** x=0,1	***n*** x=0,315	***n*** x=0,385	***n*** $x_{макс}$
40	2,413	2,345	2,245	**1,946**	---	**1,946**
49	2,147	2,083	2,005	1,726	**1,654**	**1,654**
60	1,822	1,767	1,702	1,488	1,436	**1,425 (x=0,4)**

72	1,495	1,457	1,413	---	---	**1,293 (x=0,28)**

Окислення шаруватої структури має свої особливості. По-перше, по причині різної структури, кількість окисленого кремнію за визначений час в шарах з різною поруватістю може бути різною навіть якщо це початкова стадія окислення. Якщо вважати, що кількість окисленого кремнію за визначений час в шарах з різною поруватістю однакова, то значення центральної довжини хвилі будуть дорівнювати тим, що представлені в таблиці 3.5, а ширини смуги відбивання – в 3.6. Якщо ж припустити, що кількість окисленого кремнію за визначений час в шарах з різною поруватістю пропорційна площі внутрішньої поверхні матеріалу, значення можуть бути іншими. Однак, площа поверхні для мезопоруватого кремнію з поруватістю 40-72% змінюється не суттєво [12] (не більше 20%)

Таблиця 3.5. Значення центральних довжин хвиль для окислених багатошарових структур з різними ступенями окислення

Зр.№	λ, мкм x=0,01	λ, мкм x=0,05	λ, мкм x=0,1	λ, мкм x=0,315	λ, мкм x=0,28	λ, мкм $x_{макс}$
1	1,508	1,464	1,406	1,224	---	1,198
3	1,471	1,430	1,382	---	1,240	1,201

Таблиця 3.6. Ширини смуг відбивання окислених багатошарових структур з різними ступенями окислення

Зр.№	$\Delta\lambda$, мкм x=0,01	$\Delta\lambda$, мкм x=0,05	$\Delta\lambda$, мкм x=0,1	$\Delta\lambda$, мкм x=0,315	$\Delta\lambda$, мкм x=0,28	$\Delta\lambda$, мкм $x_{макс}$
1	0,2689	0,261	0,2507	0,2182	--	0,2135
3	0,337	0,3277	0,3166	--	0,2843	0,2753

По-друге, існує проблема на кінцевих етапах окислення. У випадку, коли один із шарів вже повністю окислився і пори заповнилися оксидом кремнію, а другий окислився неповністю, і ще включає кремнієву фазу, доступ кисню до нього обмежується і окислення призупиняється. Для зразка 3 такої проблеми немає на відміну від зразків 1 та 2. Для зразка 3 більш високопоруватий шар (72%) окислюється швидше і ще залишається поруватим, що дає змогу повного окислення шару з меншою поруватістю (49%) і відповідно більшою кількістю кремнію. І навпаки, для зразків 1 та 2 низькопоруватий шар (40%) окислюється повністю і стає непоруватим, що заважає подальшому окисленню шару з більшою поруватістю (60%).

По-третє, наявність великої кількості шарів в структурі утруднює окислення нижніх шарів.

З таблиці 3.5 видно, що для зразка 1 значення центральної довжини хвилі змінюється з 1,525 мкм для неокисленого до 1,224 мкм для зразка з максимальним окисленням шару з поруватістю 40% та таким самим ступенем окислення шару з поруватістю 60%. Для зразка 3 значення центральної довжини хвилі змінюється з 1,456 мкм для неокисленого до 1,201 мкм для зразка з максимальним окисленням обох типів шарів.

Різниця показників заломлення шарів з високим та низьким показником заломлення після окислення трохи зменшується, але залишається досить великою. Для невисокого ступеню окислення всіх зразків та зразків, що складаються з шарів з нижчою поруватістю1 та 2, різниця показників заломлення шарів в них після окислення залишається високою - понад 0,5. Для сильно окислених структур на основі високопоруватого кремнію (зразок 3) знижується до 0,35. Хоч навіть для цього зразка відношення показників заломлення падає несуттєво з 1,44 для неокисленого зразка до 1,28 для зразка з максимальним ступенем окислення.

Важливим фактором, що впливає на якість Бреггівських дзеркал є виконання саме умови 3.2, а не тільки 3.1, тобто рівність або близькість оптичних товщин сусідніх шарів з різними поруватостями. Отже, як показано в таблиці 3.7, при окисленні зразка 1 різниця складала 0,011 мкм, слабо змінювалася при окисленні зразка, а при окисленні об'ємної частки кремнію x=0,315, що відповідає максимальному окисленню шару з поруватістю 40%, дорівнювала 0,013 мкм.

Таблиця 3.7.

Зр.№1	x=0,01	x=0,05	x=0,1	x=0,315	$x_{макс}$
n_1d_1	0,383	0,371	0,357	0,313	0,299
n_2d_2	0,372	0,361	0,346	0,300	0,300

Отже, такі характеристики багатошарових структур, що впливають на їх оптичні властивості як якість меж між сусідніми шарами, контрастність показників заломлення шарів з високим та низьким показником заломлення та близькість оптичної товщини цих шарів після окислення залишаються достатніми для створення структур типу Бреггівських дзеркал високої якості.

Визначені в роботі параметри багатошарових періодичних структур є більш достовірними для невисоких ступенів окислення ПК, оскільки для таких структур не відбувається зміни товщини шарів. Для високих ступенів окислення ПК виключити зростання товщини шарів неможливо, особливо для шарів з нижчою поруватістю (до 60%), що необхідно дослідити в подальшому.

Як вже згадувалося, тонкі шари окислу формують для пасивації поверхні ПК стабільним оксидним покриттям. Таке покриття також є більш зручним для функціоналізації поверхні багатошарових періодичних структур для використання в біосенсориці.

ВИСНОВКИ

1. Методом електрохімічного травлення сформовано багатошарові періодичні структури на основі поруватого кремнію, для яких різниця поруватостей шарів перевищувала 20%. За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано, що після термічного окислення багатошарової структури інтерфейси між шарами стають менш різкими ніж для щойно виготовлених зразків, але залишаються планарними.

2. В спектрах відбивання та пропускання синтезованих багатошарових структур спостерігаються широкі смуги в діапазоні 1-3 мкм, обумовлені існуванням фотонних заборонених зон, положення яких узгоджується з розрахованою для цих структур величиною. Для таких структур були зафіксовані висока відбивна здатність та достатньо чіткі границі фотонної забороненої зони, обумовлені високою якістю меж між шарами, великою кількістю періодів структури та великою різницею показників заломлення шарів періодичної структури (понад 0,6).

3. З використанням моделі ефективного середовища Бруггемана для трикомпонентної системи були визначені показники заломлення поруватого кремнію з різним ступенем окислення в області 1-3 мкм. Також були розраховані центральні довжини хвиль в спектрах відбивання багатошарових періодичних структур (аналогічних синтезованим) для різних ступенів окислення, та визначено, що різниця

показників заломлення шарів в них після окислення залишається високою (понад 0,5) за винятком сильно окислених структур на основі високопоруватого кремнію.

4. Визначені в роботі параметри багатошарових періодичних структур є більш достовірними для невисоких ступенів окислення ПК, оскільки для таких структур не відбувається зміни товщини шарів та немає обмеження доступу кисню до всіх шарів структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. Tieu T. et al. Advances in Porous Silicon–Based Nanomaterials for Diagnostic and Therapeutic Applications // Adv. Therap. 2018. P. 1800095 (1-25).

[2]. Halimaoui A. Porous silicon: material processing, properties and applications. *Porous Silicon Science and Technology*. Berlin, Heidelberg, 1995. P. 33–52.

[3]. G. Korotchenkov. *Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One*. 2016. P. 322–373.

[4]. Agarwal V. Porous Silicon Multilayers and Superlattices. *Handbook of Porous Silicon*. Cham, 2014. P. 153–162.

[5]. Feng Z. C., Tsu R. Porous Silicon. WORLD SCIENTIFIC, 1994.

[6]. Karbassian F. Porous Silicon. *Porosity - Process, Technologies and Applications*. 2018.

[7]. Vincent G. Optical properties of porous silicon superlattices[Text] / G. Vincent // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64. – № 18. – P. 2367-2369.

[8]. Zhang H. Porous silicon optical microcavity biosensor on silicon-on-insulator wafer for sensitive DNA detection[Text] / H. Zhang, Z. Jia, X. Lü, J. Zhou, L. Chen, R. Liu, J. Ma // Biosens. Bioelectron. – 2013. – V. 44C. – № 1. – P. 89–94.

[9]. Pellacani P. Porous Silicon Bragg Reflector and 2D Gold-Polymer Nanograting: A Route Towards a Hybrid Optoplasmonic Platform[Text] / P. Pellacani, L. Fornasari, C. Rodriguez, V. Torres-Costa, F. Marabelli, M. M. Silván // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – № 7. – P. 1017 (13 pages).

[10]. Изменения параметров и состава тонких пленок пористого кремния в результате окисления. Єллипсометрические исследования/ Е.В. Астрова, В.Б. Воронков та ін. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, 1999 р.

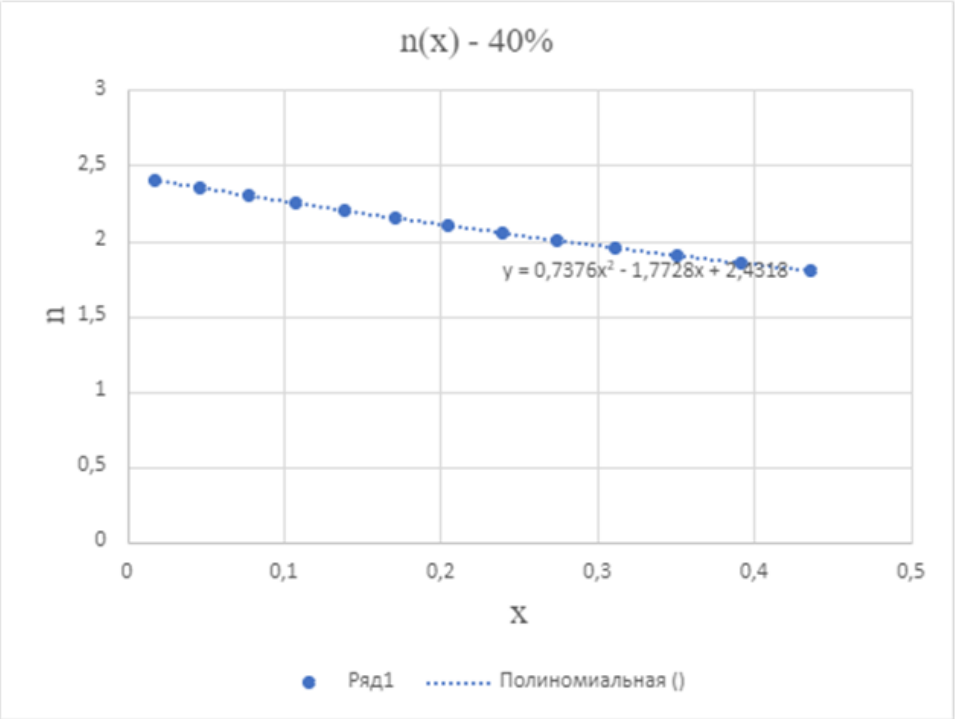
[11]. Maruyama T. and Ohtani S. Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air // Appl.Phys.Lett. - 1994.- 65, №11.- P.1346-1348.

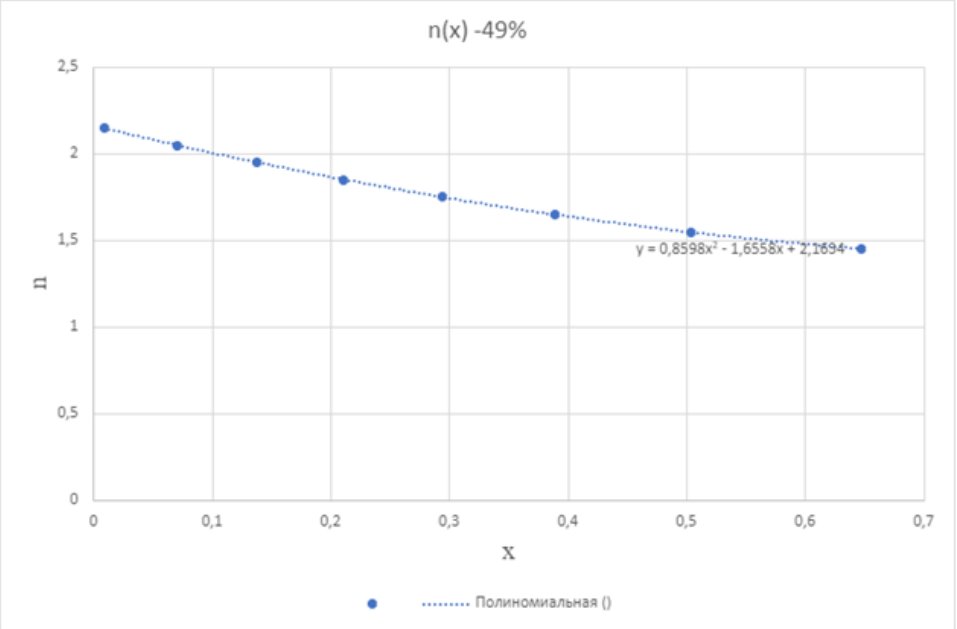
[12]. Lysenko V., Vitiello J., Remaki B., et al. Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon // Appl.Surf.Sci. – 2004. – 230. – P.425-430.

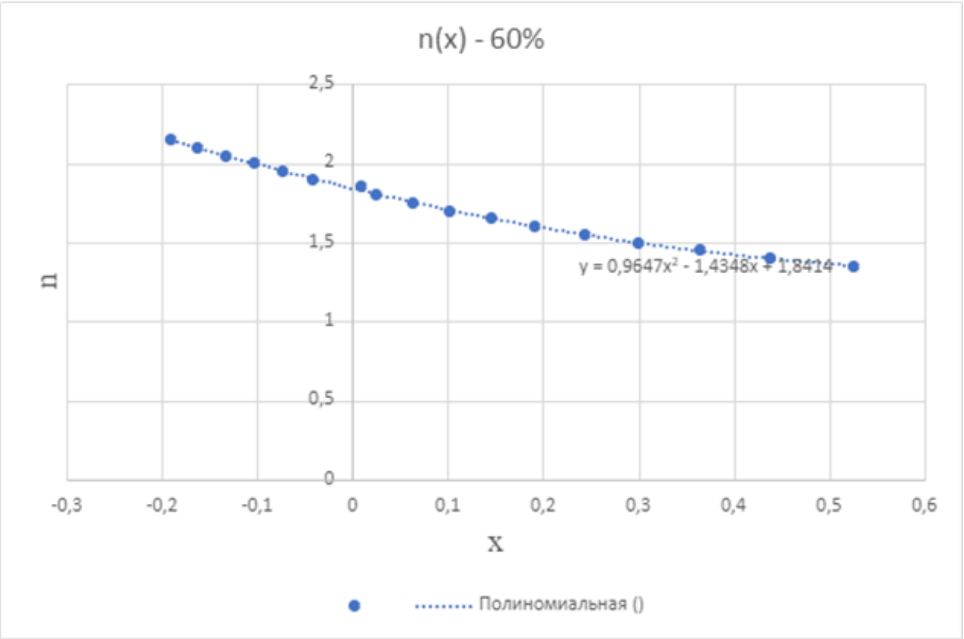
[13]. В.Г.Плотниченко, В.О.Назарьянц, Е.Б.Крюкова, В.В.Колташев, В.О.Соколов, А.В.Гусев, В.А.Гавва, М.Ф.Чурбанов, Е.М.Дианов Показатель преломления монокристаллов моноизотопных 28Si, 29Si и 30Si в ближнем и среднем ИК диапазонах, Квантовая электроника, 2010, том 40, номер 9, 753–755.

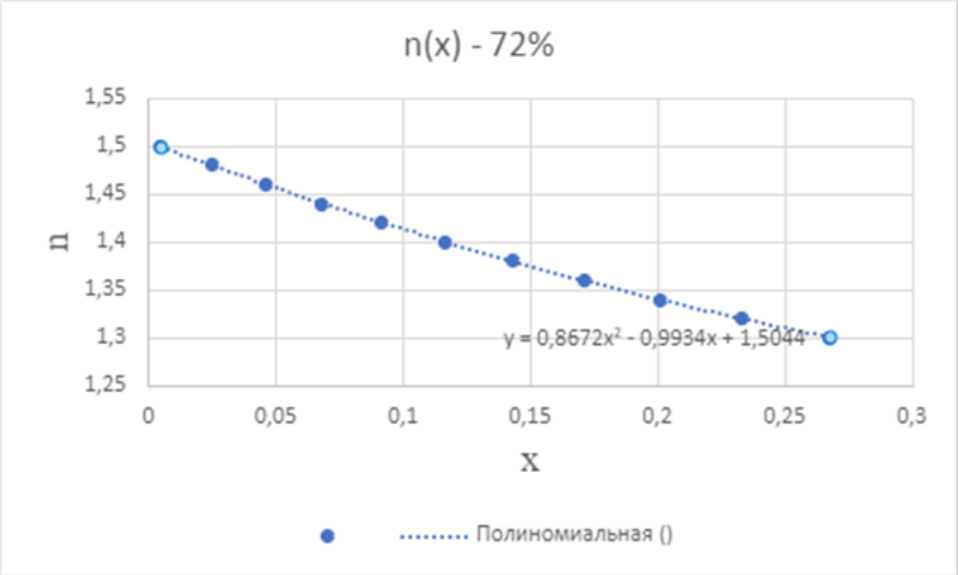
ДОДАТКИ

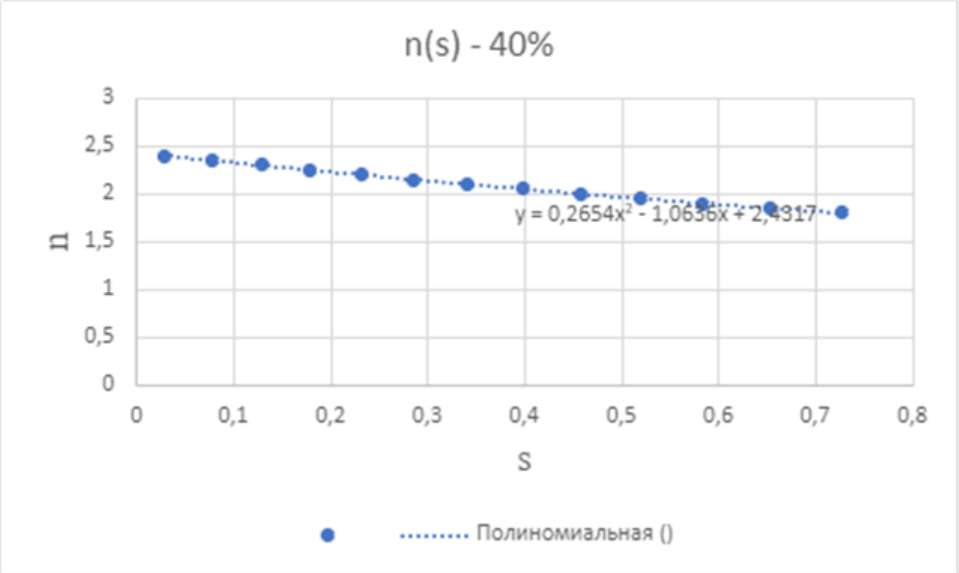
Додаток А

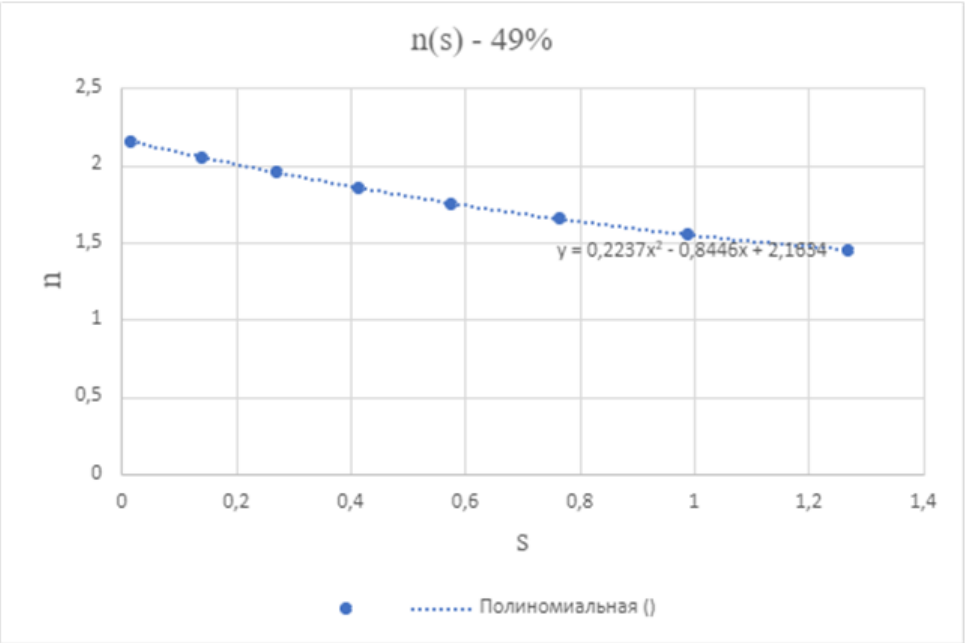


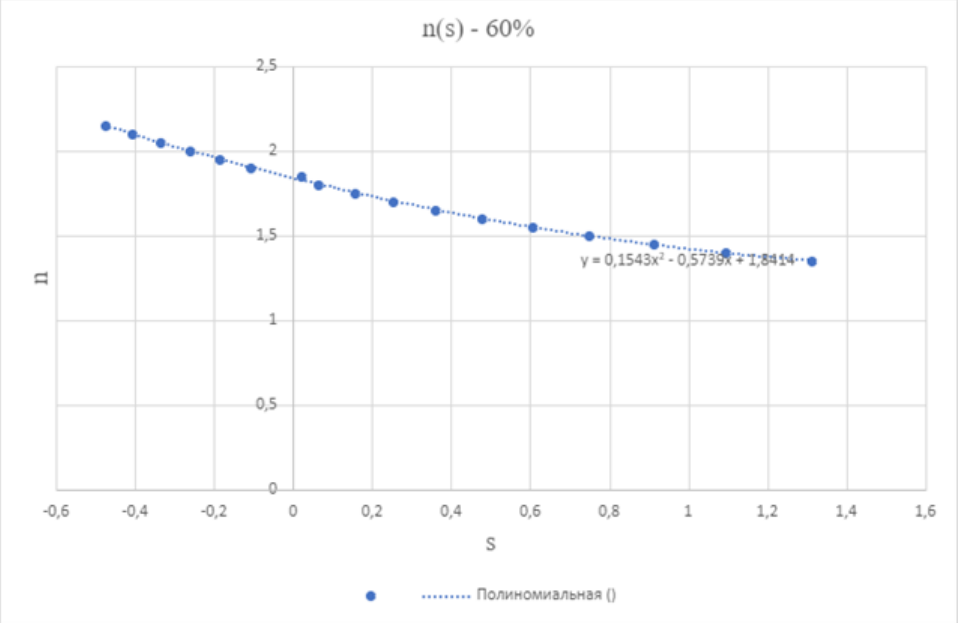


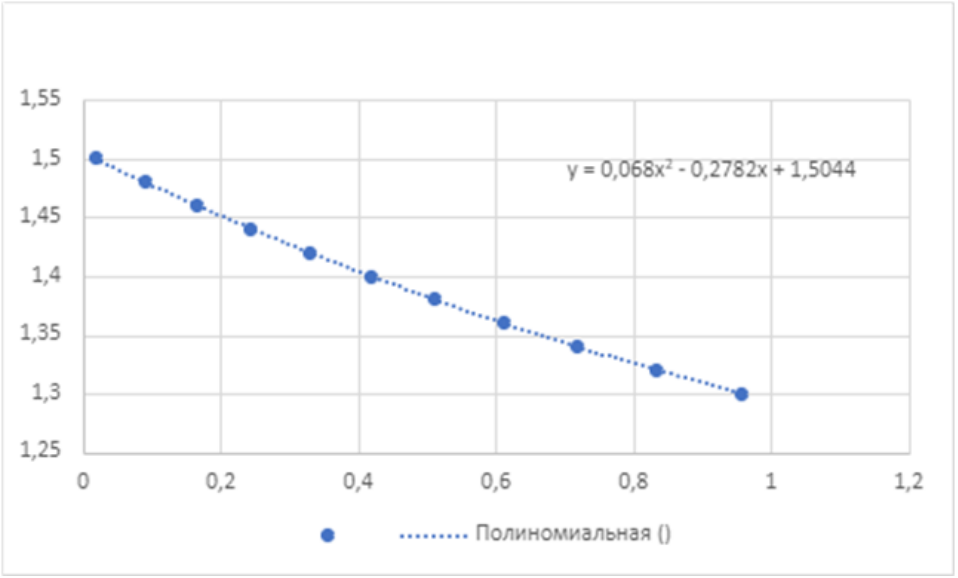

n(x) - 60%
2,5
2
1,5
1
0,5
0
n
-0,3
-0,2
-0,1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
x
y = 0,9647x² - 1,4348x + 1,8414
Полиномиальная ()


n(x) - 72%
1,55
1,5
1,45
1,4
1,35
1,3
1,25
n
0
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
0,3
x
y = 0,8672x² - 0,9934x + 1,5044
Полиномиальная ()


n(s) - 40%
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
n
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
S
y = 0,2654x² - 1,0636x + 2,4317
Полиномиальная ()


n(s) - 49%
2,5
2
1,5
1
0,5
0
n
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
S
y = 0,2237x² - 0,8446x + 2,1654
Полиномиальная ()


n(s) - 60%
2,5
2
1,5
1
0,5
0
n
-0,6
-0,4
-0,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
S
y = 0,1543x² - 0,5739x + 1,8414
Полиномиальная ()


1,55
1,5
1,45
1,4
1,35
1,3
1,25
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
y = 0,068x² - 0,2782x + 1,5044
Полиномиальная ()