

# Кварцевые микротрубки на основе макропористого кремния

© Е.В. Астрова<sup>†</sup>, Т.Н. Боровинская, Т.С. Перова\*, М.В. Заморянская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Университет Дублина, Тринити Колледж,  
Дублин 2, Ирландия

(Получена 9 февраля 2004 г. Принята к печати 11 февраля 2004 г.)

Сообщается об условиях образования кварцевых микротрубок диаметром 5–10 мкм в процессе структурования окисленного макропористого кремния. Показано, что микротрубки с закрытым дном могут быть зафиксированы в вертикальном положении на равном расстоянии друг от друга в соответствии с „решеткой“ макропористого кремния и представлять интерес как пробирки для микролаборатории на чипе. Тонкие и длинные кварцевые микротрубки в неупорядоченном состоянии формируют „стекловату“. Обнаружено, что микротрубки и „стекловата“ обладают интенсивной фото- и катодоллюминесценцией с максимумами в зеленой области спектра.

## 1. Введение

Интерес к макропористому кремнию (*ma-Si*), представляющему собой упорядоченную решетку вертикальных каналов в пластине монокристаллического кремния, постоянно возрастает. Это связано с развитием технологии и появлением новых возможностей применения *ma-Si* [1,2]. В настоящей работе макропористый кремний со слоем термического окисла на внутренней поверхности каналов был подвергнут травлению в горячей щелочи, которая активно взаимодействует с кремнием, но не растворяет слой SiO<sub>2</sub>, и получены тонкостенные кварцевые микротрубки. Было обнаружено, что эти трубки обладают интенсивным зеленоватым свечением при возбуждении ультрафиолетовым светом ртутной лампы. Проведено исследование их оптических свойств.

## 2. Получение микротрубок

В пластинах *n-Si* (100) толщиной 200 мкм с удельным сопротивлением 15 Ом·см формировался слой макропористого кремния глубиной 80–180 мкм по стандартной технологии [3]. Затравочные ямки, служившие центрами нуклеации макропор, были организованы в треугольную решетку с периодом 12 мкм. После анодирования диаметр образовавшихся каналов составлял 4 мкм. С помощью повторных циклов окисление–растворение окисла их диаметр был увеличен до ~9 мкм. После последнего окисления (1100°C, H<sub>2</sub>O) окисел не удалялся. Кварцевые микротрубки получались в процессе формирования рисунка в макропористом кремнии. На рис. 1 представлены микротрубки, образовавшиеся в результате травления окон с лицевой стороны пластины. Сначала через маску фоторезиста удалялся окисел из внутренней поверхности каналов в пределах круглого окна, а затем образец травился в 30%-ном растворе КОН при  $T = 65^\circ\text{C}$  на глубину, превышающую толщину пористого слоя. На краю окна сохранялись микротрубки, которые висели на недотравившихся остатках кремни-

евых стенок, обеспечивавших их соединение с пористым слоем. С нижней стороны трубки были закрыты, т.е. имели форму пробирок. Длина трубок равнялась глубине макропор (80 мкм в данном случае), диаметр определялся диаметром каналов (9 мкм), а толщина стенок соответствовала толщине слоя SiO<sub>2</sub> (0.63 мкм).

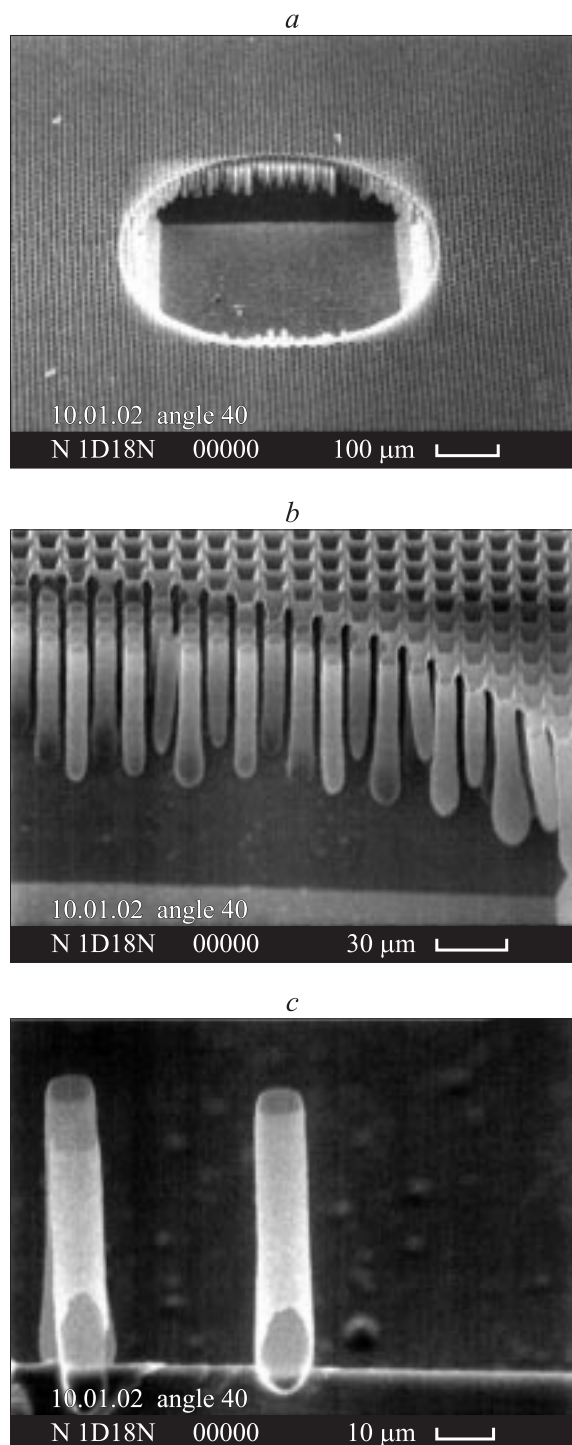
При щелочном травлении с обратной стороны пластины [4] (вскрытии окна в подложке) обнажалась нижняя часть кварцевых трубок, а верхняя оставалась зафиксирована в матрице *ma-Si*. Таким образом получалась упорядоченная система вертикально стоящих микротрубок с закрытым дном (рис. 2, *a*). Кроме вертикально стоящих трубок, при глубоком проникновении в пористый слой со стороны подложки во многих случаях наблюдалось появление рыжей „ваты“. Она практически не травилась в щелочи и довольно медленно растворялась в HF. Электронно-микроскопическое исследование показало, что эта „вата“ состоит из упавших и спутанных микротрубок (рис. 2, *b*). „Вата“ является диэлектриком, что затрудняет ее исследование в сканирующем электронном микроскопе. Она, как и отдельные микротрубки, обладает интенсивной фотоллюминесценцией (ФЛ).

Обычно светоизлучающий материал на основе кремния получается в результате электрохимического или химического травления в растворе HF (нанопористый кремний) [5] или введения наноразмерных включений кремния в матрицу SiO<sub>2</sub> [6]. В случае кварцевых микротрубок или „стекловаты“ свечение появлялось в результате обработки окисленного *ma-Si* горячей щелочью. Рыжая окраска „стекловаты“ дает основания полагать, что в окисле имеется избыточный кремний. Чтобы ответить на вопрос, чем обусловлено излучение света из кварцевых микротрубок, целесообразно было сравнить характеристики последних с оптическими свойствами нанопористого кремния и SiO<sub>2</sub>.

## 3. Методика исследования

Для исследования оптических свойств микротрубок были привлечены методы фото- и катодоллюминесценции, а также ИК спектроскопии. Исследования спек-

<sup>†</sup> E-mail: east@mail.ioffe.ru



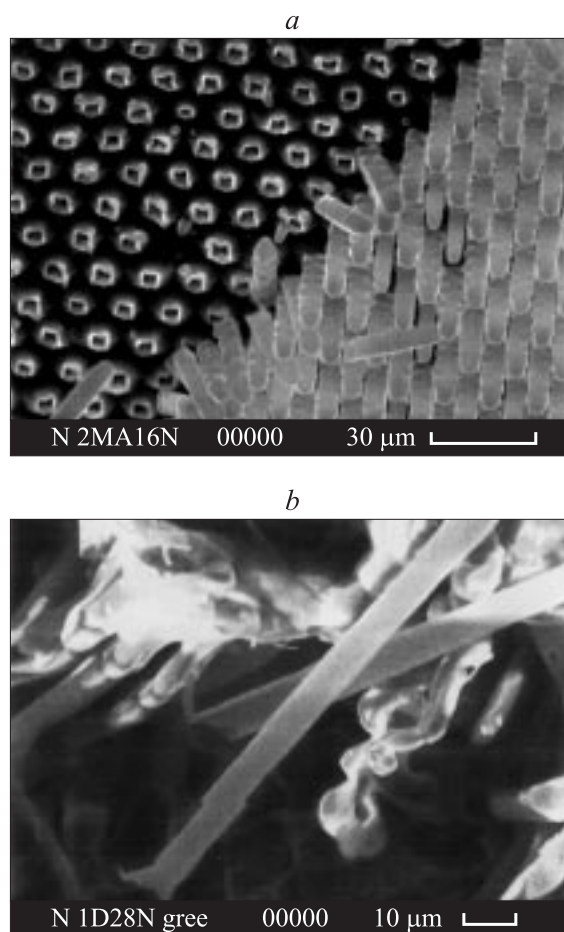
**Рис. 1.** Кварцевые микротрубки на краю отверстия в образце макропористого кремния: *a-c* — SEM-изображения в разном масштабе.

тров ФЛ проводились на установке Renishaw micro-Raman system 1000, обеспечивающей пространственное разрешение  $< 1$  мкм. В качестве источника возбуждения использовался  $\text{Ag}^+$ -лазер (Laser Physics Reliant 150M), работающий на длине волны 514 нм. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре с помощью

ССD-камеры с разрешением  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Используемая мощность возбуждающего света поддерживалась в пределах 0.5 мВт, поскольку более интенсивное излучение приводило к разрушению трубочек. Использование микроскопа в конфокальной геометрии позволяло снимать спектры как от одной трубочки, так и от пучка трубочек („ваты“). Полученный спектр ФЛ домножался на нормировочную кривую, полученную при регистрации калиброванного источника белого света.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) были получены на электронно-зондовом микроанализаторе „Самебах“, состыкованном с оптическим спектрометром оригинальной конструкции. Спектры возбуждались электронным пучком с энергией 5 кэВ, током 15 нА. Размер области генерации составлял 1–3 мкм. Спектры регистрировались в диапазоне 1.5–5.0 эВ при комнатной температуре.

ИК спектры регистрировались на фурье-спектрометре Bio-Rad 6000, оснащенный ИК микроскопом UMA-500. Спектры регистрировались с разрешением 4 и  $8 \text{ см}^{-1}$ . Для регистрации использовался фотоприемник КРТ (кадмий–ртуть–теллур), работающий в спектральной области  $5000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ .

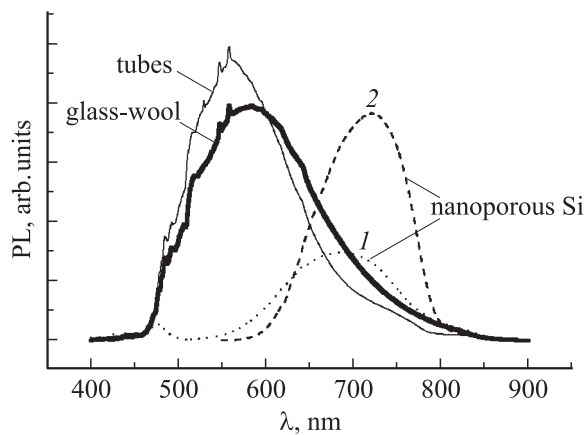


**Рис. 2.** Кварцевые микротрубки в виде: *a* — вертикально стоящих пробирок, *b* — „стекловаты“. В обоих случаях SEM-изображения получены с обратной стороны пластины.

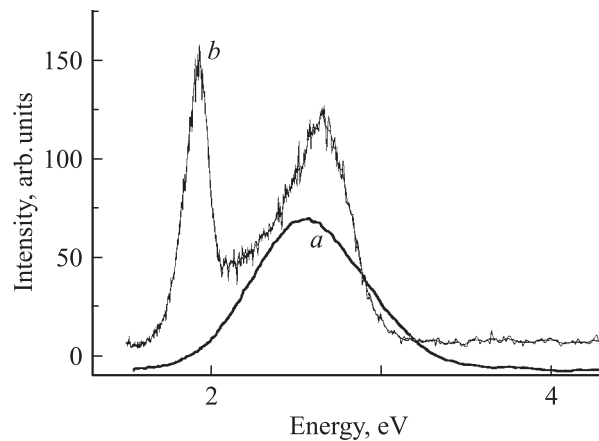
#### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены спектры ФЛ, полученные от „ваты“ и отдельных трубочек. Для сравнения показаны спектры ФЛ нанопористого кремния, полученного в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1:1$  при плотности тока  $j = 20 \text{ mA/cm}^2$  (кривая 1) и с добавлением  $\text{NaNO}_2$  при  $j = 16 \text{ mA/cm}^2$  (кривая 2). Видно, что спектр ФЛ от трубочек смещен в коротковолновую область по сравнению со спектром от „обычного“ нанопористого кремния, что воспринимается глазом как зеленовато-белое свечение при возбуждении УФ излучением. ФЛ от термического окисла имеет на несколько порядков меньшую интенсивность и смещена в еще более коротковолновую область. Известно, что ФЛ светящегося нанопористого кремния имеет несколько полос [6]. Красная полоса с максимумом  $h\nu = 1.5\text{--}1.9 \text{ эВ}$  обусловлена нанокристаллитами кремния и коррелирует с их размерами, а голубая ( $h\nu = 2.6\text{--}2.7 \text{ эВ}$ ) связана с  $\text{SiO}_2$  [7]. Кинетика последней отличается малыми временами затухания. В работе [8] показано, что для возбуждения голубой ФЛ требуется коротковолновое излучение, которое в нашем эксперименте аргоновый лазер не обеспечивал. Исследование процесса окисления нанопористого кремния [7–9] показало, что интенсивность голубой полосы возрастает по мере окисления и, в конце концов, значительно превосходит по интенсивности красную полосу. Таким образом, ФЛ от микротрубок существенно отличается от ФЛ свежеприготовленного нанопористого кремния и имеет более коротковолновую составляющую, скорее присущую  $\text{SiO}_2$  или окисленному нанопористому кремнию. Для ее исследования больше подходит КЛ.

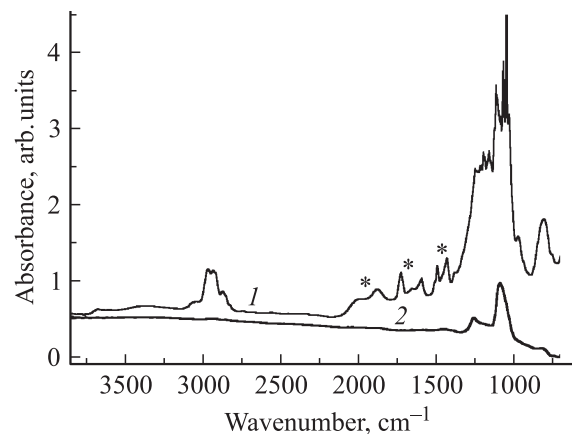
Возбуждение „стекловаты“ электронами давало спектр, представленный на рис. 4. Несмотря на мягкие условия возбуждения КЛ, в процессе измерения спектров наблюдалось изменение как интенсивности излучения, так и внешнего вида материала (в оптическом микроскопе). Эта модификация происходила



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции: от отдельных микротрубок и от пучка трубок в виде „ваты“. Для сравнения приведены спектры неокисленного нанопористого кремния (образцы 1 и 2), полученные в тех же условиях.



**Рис. 4.** Спектры катодолюминесценции: *a* — „стекловаты“ и *b* — аморфного  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 5.** ИК спектры поглощения, зарегистрированные в разных участках образца: 1 — в области с микротрубками, 2 — в области подложки.

из-за нагрева облучаемого микрообъема образца, что связано с низкой теплопроводностью „ваты“. В отличие от типичного спектра КЛ от  $\text{SiO}_2$ , в спектре „ваты“ не наблюдается полос 1.9 и 2.7 эВ.

В соответствии с литературными данными, при исследовании ФЛ и КЛ аморфного  $\text{SiO}_2$  обнаруживается несколько полос 1.9, 2.2, 2.7, и 4.3 эВ [10,11]. Эти полосы обычно связывают с собственными дефектами в  $\text{SiO}_2$ . Зеленая полоса 2.2 эВ характерна для кислороднодефицитных окислов, содержащих избыточный двухкоординированный атом кремния. Природа этой полосы в настоящее время не имеет однозначной интерпретации. Аналогичное КЛ излучение ранее наблюдалось нами у тонкого естественного окисла на кремнии [12], у модифицированного электронным пучком аморфного  $\text{SiO}_2$  [13] и в оксидных материалах, содержащих кластеры кремния [14].

Спектры ИК поглощения, измеренные в разных участках образца (в области с трубками и без них), представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, в спектре 1 преобладают полосы, типичные для термического окисла стехиометрического состава [15]. Это

Si–O–Si валентные колебания в области  $\sim 807\text{ см}^{-1}$ , асимметричные деформационные колебания  $AS_1$  при  $\sim 1080\text{ см}^{-1}$  ( $TO$ -мода Si–O–Si) и широкое плечо в области  $\sim 1200\text{ см}^{-1}$ . Последнее является результатом наложения полос асимметричного деформационного Si–O–Si колебания  $AS_2$  и  $LO$ -моды колебания ( $\sim 1235\text{ см}^{-1}$ ) вышеупомянутого  $TO$  колебания на  $1080\text{ см}^{-1}$ . Другие полосы, принадлежащие C–H и C–O деформационным колебаниям, обусловлены, видимо, следами спирта, добавлявшегося в электролит при анодировании на этапе получения макропористого слоя. Кроме того, в спектре также наблюдается ряд повторяющихся двойных полос, которые обозначены звездочками. Аналогичные полосы также появлялись и в спектрах комбинационного рассеяния света, наблюдавшихся на фоне люминесценции. Мы предполагаем, что они могут принадлежать микрорезонаторным модам в  $\text{SiO}_2$ -трубочках, однако для более детального исследования этого эффекта потребуется отдельная работа.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что стенки микротрубок состоят из  $\text{SiO}_2$ , содержащего дефекты в виде избыточных атомов кремния. Причину их появления, по-видимому, следует искать в различии процессов окисления в каналах  $ma$ -Si и на плоской поверхности кремния.

## 5. Заключение

Таким образом, в работе впервые были получены кварцевые микротрубки диаметром 5–10 мкм и длиной до 100 мкм, закрытые с одной стороны наподобие пробирок. Эти пробирки интересны тем, что они прозрачны в видимой области спектра и могут быть изготовлены на одном чипе в количестве около миллиона штук. Такого рода объекты могут найти применение в качестве микрореакторов для комбинаторной химии, в биочипах и т. п.

Впервые было обнаружено, что щелочное травление окисленного  $ma$ -Si приводит к появлению интенсивной фото- и катодолуминесценции с максимумами в зеленой области спектра, которая может быть отнесена на счет структурных дефектов  $\text{SiO}_2$ .

Авторы благодарят А. Нашекина за исследования в электронном микроскопе; Д. Потапову и С. Солосина за проведение экспериментов по ФЛ.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант 01-0642), Программы Министерства промышленности, науки и технологий „Физика твердотельных наноструктур“, Программы РАН „Оптика и лазерная физика“ и Президентской программы поддержки научных школ (НШ 758-2003.2).

## Список литературы

- [1] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Wiley-WCH Verlag GmbH, 2002).
- [2] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Haase. *Mater. Sci. Eng.*, **R39**, 93 (2002).

- [3] V. Lehmann, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [4] Е.В. Астрова, Т.Н. Боровинская, В.А. Толмачев, Т.С. Перова. *ФТП*, **38**, 1125 (2004).
- [5] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [6] O. Bisi, Stefano Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
- [7] L. Tsybeskov, Ju.V. Vandyshev, P.M. Fauchet. *Phys. Rev. B*, **49**, 7821 (1994).
- [8] A. Kux, D. Kovalev, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 49 (1995).
- [9] A.J. Kontkiewicz, A.M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Novak, A.M. Hoff, P. Saktivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachi, L. Lagowski. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1436 (1994).
- [10] J.H. Stathis, M.A. Kastner. *Phys. Rev. B*, **35**, 2972 (1987).
- [11] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$*  (Зинатне, Рига, 1985).
- [12] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, I.M. Kotina, S.G. Konnikov. *Proc. 7th Int. Symp. Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*, Paris, April 27–May 2, (2003) p. 348.
- [13] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **737**, F.3.40, 1 (2003).
- [14] C. Diaz-Guerra, D.A. Kurdyukov, J. Piqueras, V.I. Sokolov, M.V. Zamoryanskaya. *J. Appl. Phys.*, **89**, 2720 (2001).
- [15] P.G. Papi, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 689 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

## Quartz microtubes on the basis of macroporous silicon

E.V. Astrova, T.N. Borovinskaya, T.S. Perova\*, M.V. Zamoryanskaya

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* University of Dublin, Trinity College,  
Dublin 2, Ireland

**Abstract** The paper reports on quartz microtubes of 5–10  $\mu\text{m}$  in diameter formed under micromachining of oxidized macroporous silicon. Microtubes with dead ends can be fixed in vertical position at equal distance one from another in accordance with the macroporous lattice. These can be used as tubes of microlab on a chip. Long quartz tubes in disordered stay form a glass wool. It has been found that microtubes and the glass wool possess intensive photo- and cathodoluminescence with maxima of emission in the green range of spectrum.