

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.315.592

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КРЕМНИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{HCl} : \text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

© 2012 г. Ю. Н. Пархоменко, А. И. Белогорохов, А. П. Блиев*, В. Г. Созанов*
ОАО «Гиредмет»,
*ГОУ ВПО «СОГУ им. К. Л. Хетагурова»

Представлены результаты исследований образцов наноразмерного кремния (НК), не деградирующих под действием интенсивного лазерного излучения. Показано, что значительное увеличение интенсивности сигнала фотolumинесценции от НК может быть связано как с особенностями их структурного строения, так и с наличием тонкого слоя SiO_2 на поверхности нанокристаллов.

Ключевые слова: наноразмерный кремний, фотolumинесценция, инфракрасная спектроскопия.

Введение

Наноразмерный кремний (НК) привлекает пристальное внимание в связи с возможностью использования его в качестве материала для излучателей видимого диапазона, встроенных в матрицу кремния. На основании имеющихся данных вклад в фотolumинесценцию (ФЛ) НК может давать излучение нанокристаллов кремния, сдвинутое в видимую область спектра из-за квантово-размерных эффектов. Необходимо принимать во внимание и возможный вклад в ФЛ излучения от интерфейса кремний/адсорбат [1]. Ранее было высказано предположение, что появление сигнала ФЛ в области спектра красного свечения может быть связано с существованием комплексов типа локализованная дырка плюс ион кислорода, не участвующий в образовании мостиковых связей [2]. Пристальный интерес к этому вопросу оправдан с точки зрения возможности широкого использования НК в оптоэлектронике.

Ниже приведены результаты исследований структур НК, оптические свойства которых не претерпевали существенных изменений в течение длительного периода

времени. При изготовлении этих образцов применяли электролит, в состав которого была добавлена соляная кислота (HCl) определенной концентрации. Были проведены исследования спектров ФЛ полученных структур НК, деградации сигнала ФЛ со временем, в том числе под действием лазерного излучения различной мощности. Наряду с этим регистрировали FTIR-спектры исследуемых образцов, что дало возможность контролировать структуру и свойства поверхностных состояний НК.

Образцы и методы исследования

Исходным материалом для получения слоев НК служил монокристаллический Si p-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентацией поверхности (100), легированный бором. Образцы НК изготавливали с использованием процедуры электролитического анодирования. Плотность протекающего через образец тока и время анодирования составляли $20 \text{ мА} \cdot \text{см}^2$ и 10 мин соответственно. Образцы 1—5 изготавливали при добавлении HCl в стандартный электролит: на 100 мл раствора 0, 2, 10, 20, 40 мл соответственно. Далее

образцы промывали в этаноле и высушивали в струе сухого воздуха.

В процессе выполнения исследований регистрировали спектры ФЛ. Спектральные зависимости фотолюминесценции были получены с помощью двойного монохроматора ДФС–24 с приемником ФЭУ–79 при начальном возбуждении ФЛ стабилизированным аргоновым лазером на длинах волн 457,9, 488 и 514,5 нм. Мощность лазерного излучения варьировали в пределах от 0,5 до 20 мВт. Лазерный луч фокусировался в пятно площадью 1,5 мм². Среднее время сканирования составляло ~3 мин. Оптические спектры регистрировали с помощью быстросканирующего Фурье–спектрометра IFS–113v (Bruker) в диапазоне волновых чисел 300–15000 см⁻¹ со спектральным разрешением ≤0,5 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

В процессе проведения измерений было установлено, что интенсивность ФЛ от образцов, выращенных с использованием HCl, почти на два порядка превосходит интенсивность ФЛ от образцов, изготовленных без добавления HCl в электролит (нет определения стандартной технологии, далее в тексте используется термин «традиционная технология», который тоже не определен). Максимум ФЛ наблюдали при энергии 1,85–1,9 эВ. Форму спектральных кривых в случае образцов 2–4 можно было воспроизвести с помощью процедуры сложения четырех гауссианов. На рис. 1 показано изменение положения максимумов этих гауссианов с увеличением содержания HCl в электролите. Заслуживает внимания тот факт, что вклад в суммарный спектр ФЛ от длинноволнового пика резко убывает от образца 2 к образцу 4, а интенсивность пиков от образцов 3 и 4 увеличивается более чем в два раза при увеличении содержания HCl.

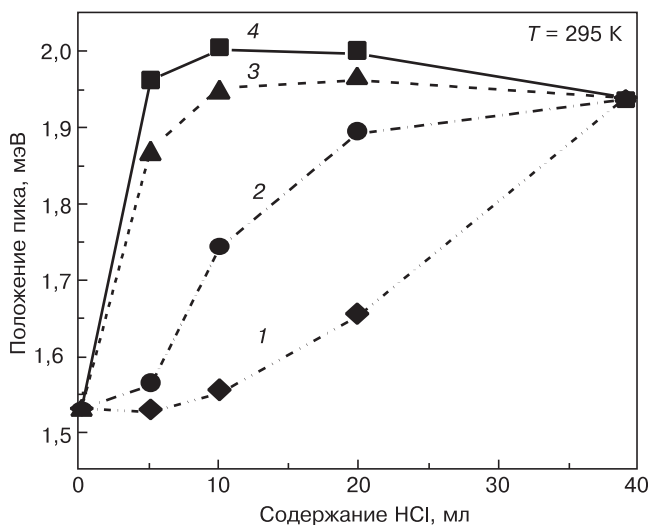


Рис. 1. Зависимость положения максимумов гауссианов, с помощью которых аппроксимировали форму спектров ФЛ исследуемых образцов НК 1–4, от содержания HCl в электролите:
1 — 0; 2 — 2 мл; 3 — 10 мл; 4 — 20 мл

В спектрах низкотемпературной ФЛ образцов НК четко прослеживалась тонкая структура, представляющая набор небольших по интенсивности пиков, отстоящих друг от друга на 20–21 мэВ. По расстоянию между этими пиками можно было оценить диаметр НК [3], а также их примерную форму: или массив квантовых проволок, или квантовых точек. Опираясь на результаты расчетов, представленных в работах [4, 5], можно сделать вывод, что слой НК — это массив квантовых проволок со средним диаметром ~2 нм. Подробный анализ спектров низкотемпературной ФЛ образцов, полученных с использованием HCl в составе электролита, проведен в работе [6]. Спектры ФЛ образцов НК не зависели от длины волны падающего на образец лазерного излучения (457,9, 488 и 514,5 нм).

Проведенные исследования деградации сигнала ФЛ в зависимости от интенсивности падающего на образец лазерного излучения позволили получить следующие результаты. Интенсивность сигнала и форма пика ФЛ образца 5 не менялись в процессе непрерывного лазерного облучения в течение, по крайней мере 1 ч, при мощности накачки 0,5–100 мВт. В случае образца 4 интенсивность пика ФЛ уменьшалась со временем по экспоненциальному закону, причем скорость изменения интенсивности сигнала ФЛ увеличивалась с повышением мощности лазерного излучения. После того, как каждый образец в течение 1 ч подвергали воздействию лазерного излучения, еще 1 ч его выдерживали в темноте. Затем в той же точке образца был вновь получен спектр ФЛ. Оказалось, что интенсивность сигнала ФЛ образца 5 восстанавливалась до первоначального своего значения. Для образцов 3 и 4 ситуация складывалась несколько сложнее: они быстрее деградировали под действием лазерного облучения. Не удалось добиться полного восстановления ФЛ–свойств образца 4. Что касается образцов 2 и 3, то в этом случае процесс деградации носил необратимый характер. Как отмечалось выше, сигнал ФЛ имел сложную форму. Процесс деградации ФЛ в областях спектра зеленого и красного свечения протекал по–разному. Самые существенные изменения формы пика ФЛ имели место со стороны больших энергий. Длинноволновая же часть пика ФЛ подобных изменений практически не претерпевала. Для образца 2 процесс деградации протекал значительно быстрее.

По–видимому, естественно было связать изменение сигнала ФЛ со временем под действием интенсивного лазерного излучения с термическими процессами, протекающими в облученной части образца. Это подтверждается тем фактом, что в спектрах низкотемпературной ФЛ никаких изменений обнаружено не было, несмотря на то, что мощность лазерного излучения составляла 100 мВт, а время воздействия на образец — 60 мин.

На рис. 2 показаны спектры поглощения образцов с первого по пятый в диапазоне волновых чисел

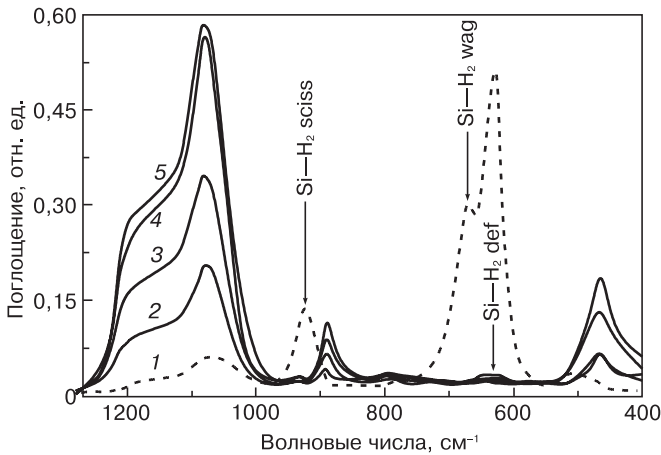


Рис. 2. FTIR-спектры образцов 1—5 (1—5) в средней ИК-области длин волн

от 2000 до 2400 cm^{-1} . Из рис. 2 видно, что в случае образца 1 (кривая 1) имеет место сильное поглощение на связях типа SiH (2090 cm^{-1}), SiH₂ (2114 cm^{-1}) и SiH₃ (2140 cm^{-1}), в то время как в спектре образца 5 основное поглощение обусловлено колебаниями атомов на связях типа SiH(O₃) (2254 cm^{-1}) и SiH(SiO₂) (2196 cm^{-1}). Для образцов 2—5 поглощение на связях SiH(O₃) возрастает при увеличении содержания HCl в электролите. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с результатами измерений ФЛ. В то же время следует отметить тот факт, что данная зависимость имеет немонотонный характер. Прослеживается резкое увеличение интенсивности поглощения света в образце 4 по сравнению с образцом 3. Помимо этого, в оптических спектрах образцов 2 и 3 практически отсутствует полоса поглощения на связях SiH(SiO₂). Это может быть связано с тем обстоятельством, что на поверхности НК в образцах 4 и 5 присутствует тонкий слой стехиометрического SiO₂.

Для проведения процесса электрохимического анодирования использовали соляную кислоту в качестве дополнительного компонента электролита и были изготовлены образцы НК, проявляющие гораздо более интенсивную ФЛ при комнатной температуре по сравнению с образцами, изготовленными по «традиционной технологии». Два образца 4 и 5, изготовленные с максимальным содержанием в электролите HCl, практически не деградировали, в том числе под действием интенсивного лазерного излучения. Природу деградации сигнала ФЛ под действием лазерного излучения от образцов 2 и 3, полученных с меньшим содержанием HCl в составе электролита, можно понять, приняв во внимание тот факт, что, согласно данным электронной микроскопии и низкотемпературной ФЛ, эти слои НК имели неоднородную структуру. Она состояла из поверхностного слоя, представляющего собой массив нанокристаллов со средним размером 1,7—2,0 нм и интерфейсного слоя или дендритной, или губчатой консистенции. Соотношение между толщинами этих слоев меняется в пользу первого при увеличении содержания HCl в электролите. Этим можно объяснить и умень-

шение интенсивности сигнала ФЛ при продолжительном лазерном воздействии. Поверхностный и внутренний подслои НК имели различную теплопроводность. Это, в свою очередь, может приводить к значительному локальному разогреву образца, что, далее стимулирует процесс фотоокисидации связей Si—Si. Кроме того, рост температуры значительно повышает скорость процесса поверхностной безызлучательной рекомбинации. На подобную возможность указывают в своих работах многие авторы [7]. Как отмечалось выше, образцы, изготовленные при максимальном содержании HCl (образцы 4 и 5), имели структуру, состоящую, по полученным авторами данным, из нанокристаллов, ориентированных в определенном направлении. Поверхность этих образцов, как показали результаты FTIR-спектроскопии, была покрыта тонким слоем SiO₂. Известно [8], что добавка в обычный фтористо-водородный электролит соляной кислоты может существенным образом изменить состояние поверхности кремния. Таким образом, во-первых, подобная структура должна иметь больший коэффициент теплопроводности, а, во-вторых, поверхность таких образцов эффективно пассивирована и имеет гораздо меньшее количество оборванных связей, т. е. центров безызлучательной рекомбинации. С другой стороны, можно в этом случае ожидать и почти полного отсутствия термо- или фотоокисидации кремниевых связей на поверхности НК. Вероятно, этим можно объяснить изменение сигнала ФЛ под действием лазерного излучения. Возможно, в этом и кроется причина гораздо более интенсивной ФЛ в образцах, изготовленных с добавкой в электролит HCl. Данные, приведенные в работе [9], подтверждают вывод, что нанокристаллиты Si, разделенные диэлектриком, проявляют более интенсивную ФЛ.

Введение в раствор электролита HCl различной концентрации замедляет процесс электрохимического травления кремния. Необходимо создать условия, в которых имело бы место эффективное травление кремния и не было бы препятствий для образования связей типа Si—O и Si—H на вновь образующейся поверхности НК. В случае, если в пограничной области образца, непосредственно примыкающей к границе травления, пористость вновь образующегося пористого слоя недостаточна, то это может препятствовать созданию поверхностного слоя стехиометрического SiO₂, так как в этой области образца в данный момент травления просто может не хватать необходимого количества атомов кислорода. В итоге на поверхности нанокристаллов образуется оксидный слой типа SiO_x, подверженный или дальнейшей окисидации, или другим структурным перестройкам, что неизбежно может быть причиной деградации сигнала ФЛ после завершения процедуры анодизации. Помимо этого, в нем могут образовываться центры безызлучательной рекомбинации в виде так называемых болтающихся связей крем-

ния. С другой стороны, интенсивно образующийся оксид кремния в области травления образца может влиять на формирование геометрии НК, а именно: может реализовываться губчатая или дендритная структура в зависимости от того, в каком именно кристаллографическом направлении в данный момент образовалась связь типа Si—O.

Заключение

Разработан технологический подход для получения слоев НК, проявляющих как интенсивную ФЛ, так и стабильные оптические свойства. Поверхность таких образцов эффективно пассивирована, что приводит к значительному уменьшению оборванных связей, т. е. центров безызлучательной рекомбинации.

В спектрах низкотемпературной ФЛ образцов НК имели место пики, отстоящие друг от друга на 20—21 мэВ. Максимум ФЛ располагался при энергиях 1,85—1,9 эВ. По расстоянию между этими пиками была проведена оценка средних размеров НК, а также сделан вывод о том, что они представляют собой квантовые проволоки со средним диаметром 2 нм. Спектры ФЛ образцов НК не зависели от длины волны падающего на образец лазерного излучения. По данным ИК Фурье-спектроскопии, был сделан вывод о том, что основное поглощение обусловлено колебаниями атомов на связях типа SiH(O₃) (2254 см⁻¹) и SiH(SiO₂) (2196 см⁻¹). В образцах, изготовленных с

применением стандартной технологии (без использования соляной кислоты), сильное поглощение наблюдалось на связях типа SiH (2090 см⁻¹), SiH₂ (2114 см⁻¹) и SiH₃ (2140 см⁻¹).

Библиографический список

1. Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57, N 10. – P. 1046—1048.
2. Banerjee, S. Comment on «Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon» / S. Banerjee // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, N 16. – P. 11180—11182.
3. Аверкиев, Н. С. Тонкая структура красной полосы фотолюминесценции пористого кремния / Н. С. Аверкиев, В. М. Аснин, И. И. Марков, А. Ю. Силов, В. И. Степанов, А. В. Чурилов, Н. Е. Мокроусов // Письма в ЖЭТФ. – 1992. – Т. 55, вып. 11. – С. 657—660.
4. Delerue, C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, N 15. – P. 11024—11036.
5. Takagahara, T. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials / T. Takagahara, K. Takeda // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 15578.
6. Belogorokhov, A. I. Enhanced photoluminescence from porous silicon formed by non-standard preparation / Belogorokhov A. I., Enderlein R., Tabata A., Leite J. R., Karavanskii V. A., Belogorokhova L. I. // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, N 16. – P. 10276—10282.
7. Ribeiro, E. Tridimension structural characterization of porous silicon by transmission electron microscopy and Raman scattering / E. Ribeiro, F. Cerdeira, O. Teschke // Solid State Communications. – 1997. – V. 101, N 5. – P. 327—331.
8. Gavrilov, S. A. / S. A. Gavrilov, I. N. Sorokin, V. A. Karavanskii, M. O. Bashkin, A. Yu. Trifonov // Mat. 10 Intern. Conf. on Thin Films. Abstracts Book. – Salamanca (Spain), 1996. – P. 85.
9. Chen, H. Passivation of porous silicon by wet thermal oxidation / H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu, X. Wang // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, N 6. – P. 3282—3285.

УДК 621.315:592:544.72.02

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–МЕТОДАМИ

© 2012 г. В. С. Левицкий, А. С. Леньшин*,
А. И. Максимов, Е. В. Мараева, В. А. Мошников
Санкт–Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
*Воронежский государственный университет

Рассмотрены особенности формирования пористых структур в золь–гель–системах на основе диоксида кремния и оксидов металлов, таких как кобальт и олово. Показано, что исследование металлооксидных наноматериалов методом тепловой десорбции позволяет выработать технологические режимы получения образцов с наибольшей удельной поверхностью.

Ключевые слова: пористые материалы, наноструктуры, металлооксиды, удельная поверхность, золь–гель–технология.

Введение

Металлооксидные пористые композиты являются перспективными материалами для формирования каталитических систем [1], используемых в химической технологии [2], в устройствах контроля окружающей среды [3] и водородной энергетики. При этом поверхность, доступная для тех или иных молекул, является одним из ключевых

параметров каталитического материала [4, 5], так как развитость поверхности и наличие большого количества адсорбционных центров являются определяющими факторами, необходимыми для эффективной работы катализатора.

Для контроля свойств поверхности наноматериалов, помимо пространственных методов оптической, сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии, применя-