

Особенности формирования золь–гель методом композитов 3d-металл/пористый кремний и их оптические свойства

© А.С. Леншин[¶], П.В. Середин, Д.А. Минаков, В.М. Кашкаров, Б.Л. Агапов, Э.П. Домашевская, И.Е. Кононова⁺, В.А. Мошников⁺, Н.С. Теребова^{*}, И.Н. Шабанова^{*}

Воронежский государственный университет,
394000 Воронеж, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426000 Ижевск, Россия

(Получена 1 апреля 2013 г. Принята к печати 8 апреля 2013 г.)

Проведены исследования состава и оптических свойств композитов на основе пористого кремния с осажденными золь–гель методом железом, кобальтом и никелем. Показано, что осаждение металлооксидных пленок на поверхность пористого кремния способствует повышению интенсивности и стабилизации фотолюминесценции, а также сохранению водорода в пористом слое.

1. Введение

Материалы, содержащие наноразмерные структуры, вызывают серьезный интерес благодаря своим уникальным физическим свойствам, которые не могут быть реализованы в объемных материалах и материалах с неоднородностями больших размеров. Процесс создания нанокompозитов на основе структур металлооксид/полупроводник путем осаждения металлов в пористый кремний (por-Si) сравнительно дешев и совместим с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур.

Модифицированный осаждением металла пористый кремний может быть интересен для различных практических применений. Интерес представляет формирование магнитных наночастиц из ферромагнитных металлов Fe, Co, Ni в диэлектрической матрице, которая в этом случае может служить основой для изготовления ячеек памяти. Помимо этого, создание газочувствительных композитных материалов [1–4] с высокими чувствительностью и селективностью, совмещенное с традиционной кремниевой технологией, представляет интерес для неинвазивной медицинской экспресс-диагностики, поскольку композиты металл/пористый кремний благодаря большой общей площади развитой поверхности проявляют специфические каталитические свойства и могут эффективно использоваться в гетерогенном катализе [5–7].

Кроме того, модифицированный осаждением металла пористый кремний можно использовать для создания эффективных электролюминесцентных и эмитирующих электроны приборов, так как введение нанокристаллов металла улучшает токопрохождение через слой por-Si и в нанокompозитах 3d-металл/por-Si излучать свет могут не только нанокристаллы кремния, но и нанокристаллы металла [8]. Тем не менее основной проблемой для широкого применения структур на основе пористого

кремния является деградация его фотолюминесцентных свойств со временем.

Цель данной работы — исследование особенностей формирования наноструктурированных материалов, полученных золь–гель методом на подложках пористого кремния, и сравнение их оптических характеристик после длительной выдержки в естественных условиях.

2. Методика

Пористый кремний с развитой структурой пор получили электрохимическим травлением в спиртовом растворе плавиковой кислоты подложек ориентации (111) монокристаллического кремния марки КЭФ с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ [9–11]. Осаждение металла в пористый слой проводили методом центрифугирования золь. Золи распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600°C . Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой неорганические соли металлов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и этиловый эфир ортокремниевой кислоты (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (соотношение в золе неорганической соли металла и ТЭОС — 90:10 мол%).

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе компании JEOL — JSM 6380LV, на нем же с использованием приставки микроанализа Oxford technology проведен элементный анализ состава образцов. Для получения информации о распределении металла по глубине было проведено исследование образцов нанокompозитов методом электронной оже-спектроскопии на приборе оже-микронзонд JAMP-10S (производства фирмы JEOL, Япония).

Получены оже-спектры всех образцов без травления и с травлением ионами аргона. Травление ионами аргона проводилось в следующем режиме: энергия 3 кэВ,

[¶] E-mail: lenshin@phys.vsu.ru

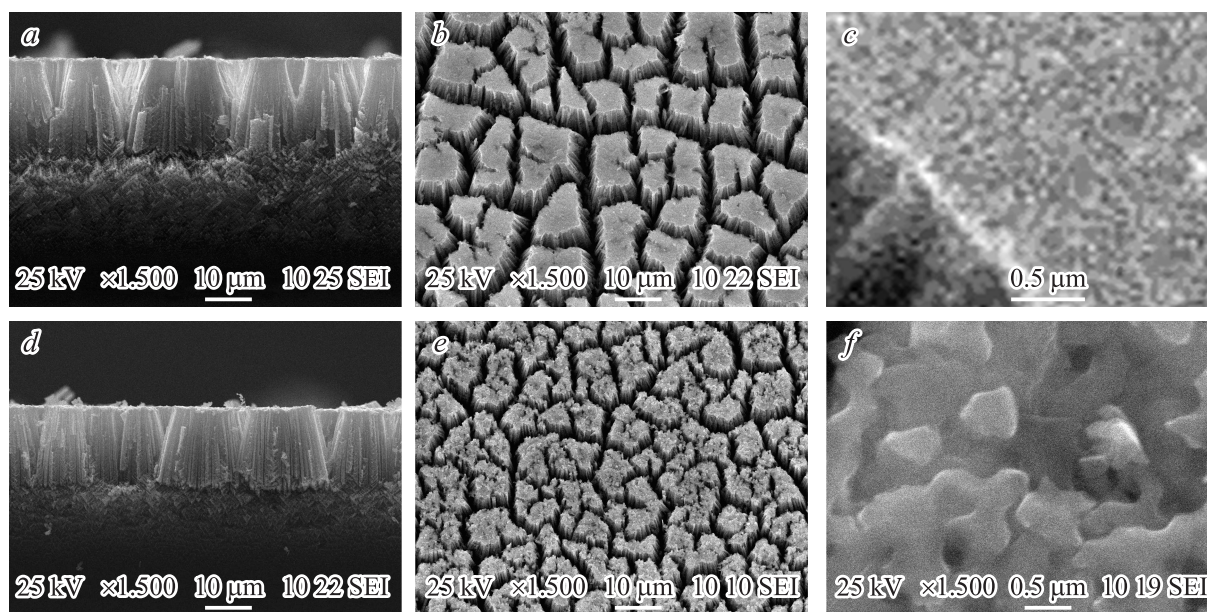


Рис. 1. РЭМ-изображения скола, поверхности образцов пористого кремния (*a, b, c*) и образцов пористого кремния с осажденным железом (*d, e, f*).

ток 10^{-5} А, диаметр пучка 1 мм, скорость ионного травления ~ 40 Å/мин. Степень очистки поверхности контролировали по оже-пикам углерода.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания были получены на фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker). Кроме того, для всех образцов были проведены исследования фотолюминесценции (ФЛ). Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе с монохроматором МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции был использован лазер с длиной волны излучения 337 нм. Ширина запрещенной зоны *por-Si* составляет от 1.6 до 2.5 эВ [12,13] в зависимости от методики получения. Исследования образцов проводились после выдержки на воздухе в лабораторных условиях в течение 6 месяцев.

3. Результаты

На рис. 1 представлены полученные в растровом электронном микроскопе (РЭМ) изображения сколов и поверхности пористого кремния, отожженного при 600°C , и нанокомпозитов на основе пористого кремния с осажденным железом. РЭМ-изображения образцов с осажденным кобальтом и никелем незначительно отличаются от изображений образцов с осажденным железом.

Данные РЭМ показали, что толщина пористого слоя всех образцов составляет ~ 20 мкм. Толщина переходного слоя между верхним пористым слоем и подложкой монокристаллического кремния ~ 10 мкм. В результате отжига за счет различия в коэффициентах термического расширения пористого слоя и подложки и дополнительного окисления на поверхности *por-Si* образовались

V-образные канавки с шириной порядка нескольких мкм. На разделенных канавками островках наблюдаются вертикальные магистральные поры размером ~ 200 нм.

Данные микроанализа с поверхности образцов оценивают присутствие осажденных металлов в количестве 2–6 ат% в зависимости от осаждаемого металла. На поверхности нанокомпозитов проявляется более выраженный рельеф с включенными частицами диаметром до 0.5 мкм по сравнению с исходным *por-Si* (рис. 1).

3.1. Оже-спектроскопия композитов 3d-металл/пористый кремний

Подробное исследование состава поверхности образцов было проведено с использованием метода оже-спектроскопии (рис. 2).

Оже-профили исследованных образцов, приведенные на рис. 2, справа, показывают, что отношение содержания кислорода к содержанию кремния в образцах по глубине меняется незначительно в сторону уменьшения доли кислорода, что вполне соответствует нашим представлениям о составе пористого кремния и нанокомпозитов на его основе [14–16]. Некоторым исключением является нанокомпозит пористый кремний/никель, где данная тенденция проявляется более резко. Также на поверхности образцов наблюдаются следы углеродных загрязнений, которые исчезают после травления образцов пучком ионов аргона в процессе исследования и которыми объясняется более низкая доля содержания кислорода на самой поверхности образца.

Кроме того следует отметить, что по сравнению с электрохимической методикой формирования компози-

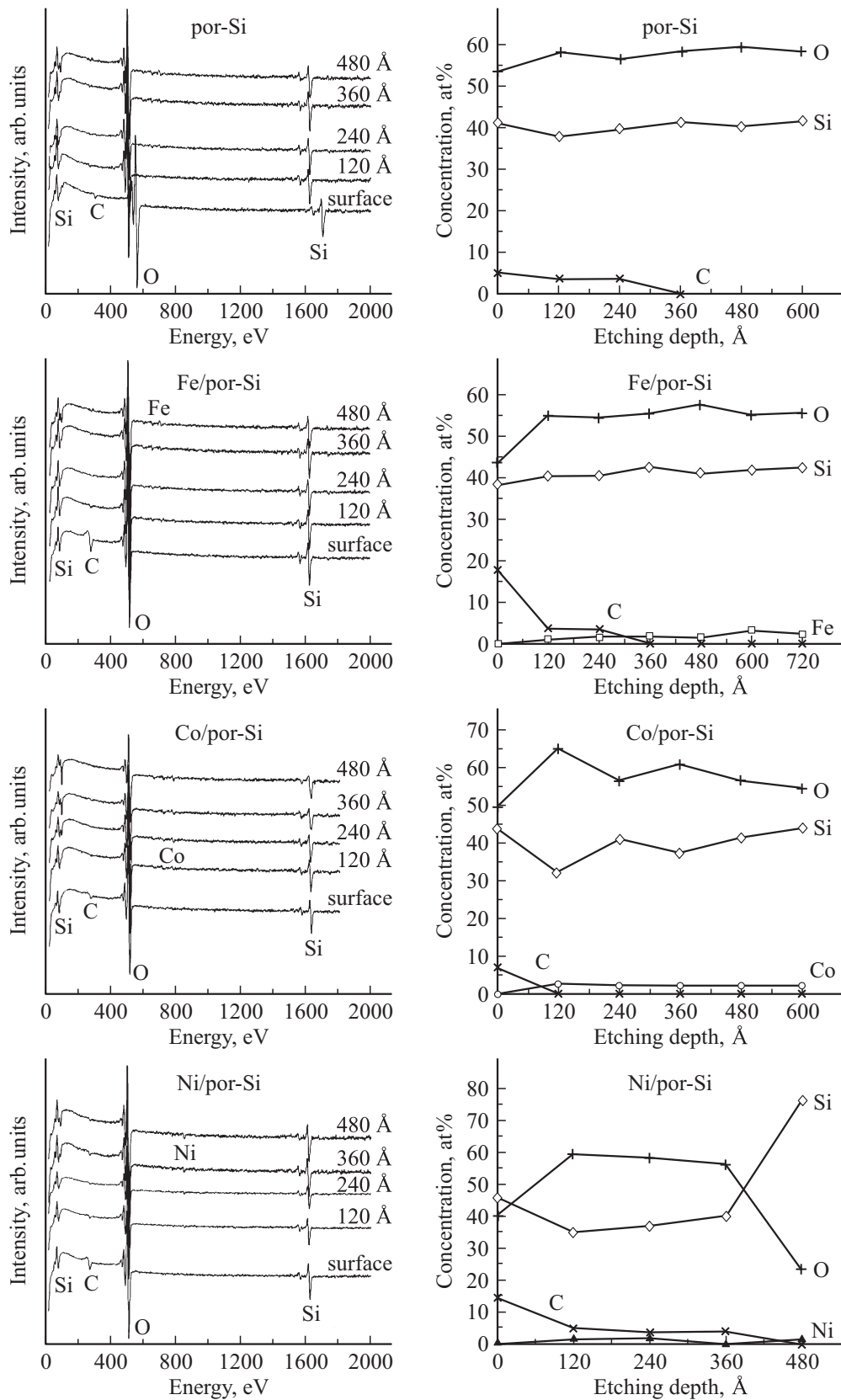


Рис. 2. Оже-спектры образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными металлами (слева), профили концентрации элементов в образцах por-Si с осажденными металлами (справа).

тов 3d-металл/пористый кремний [9] золь–гель методика позволяет добиться более равномерного распределения металла по глубине в поверхностном пористом слое образца.

Результаты, полученные с использованием спектроскопии, на глубине анализа от 0 до 600 Å подтвердили данные микроанализа о наличии металлов в поверхностном слое нанокompозитов. Содержание металла в поверхностном слое составляет 2–5% и остается постоянным на исследуемой глубине 120–600 Å. При этом непосредственно на поверхности образцов оже-профили не показывают наличия металлов, что может быть обусловлено особенностями нанесения металла методом золь–гель на пористый слой и (или) присутствием некоторого количества углеродных загрязнений.

Для того чтобы получить данные о химических связях и их возможных деформациях не только на самой поверхности, но и в объеме исследуемых нанокompозитов, а также оценить влияние осаждения металлов на состав пористого кремния, были проведены исследования с использованием метода ИК спектроскопии.

3.2. Инфракрасная спектроскопия композитов 3d-металл/пористый кремний

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания образцов пористого кремния и нанокompозитов на его основе.

Анализ ИК спектров пропускания полученных нами образцов пористого кремния и нанокompозитов на его основе проводился в соответствии с данными работ [17,18]. В таблице приведены полосы поглощения, характерные для ИК спектров пористого кремния и нанокompозитов на его основе.

По сравнению со спектрами исходного пористого кремния для всех образцов с осажденными пленками металлов наблюдается некоторое уширение полосы в области 450 см⁻¹, а также уширение полосы и исчезновение особенностей в области 1060–1300 см⁻¹,

Полосы в ИК спектрах пропускания пористого кремния и нанокompозитов с железом, кобальтом, никелем на его основе

| Частота, см ⁻¹ | Тип колебаний |
|---------------------------|---|
| 484 | Si–O–Si, деформационные крутильные |
| 616 | Si–Si, валентные симметричные |
| 664 | SiH, маятниковые |
| 760 | Si–C, валентные продольные |
| 804 | SiH ₂ , скручивающие, SiH(Si ₂ O) |
| 906 | SiH ₂ , ножничные |
| 946 | SiF ₃ , валентные продольные |
| 990 | C–H (спирт) |
| 1060 | Si–O–Si, валентные (TO) |
| 1105 | Si–O–Si, асимметричные колебания мостикового кислорода |
| 1170 | Si–O–Si, валентные (LO) |
| 1620 | C–H (спирт) |

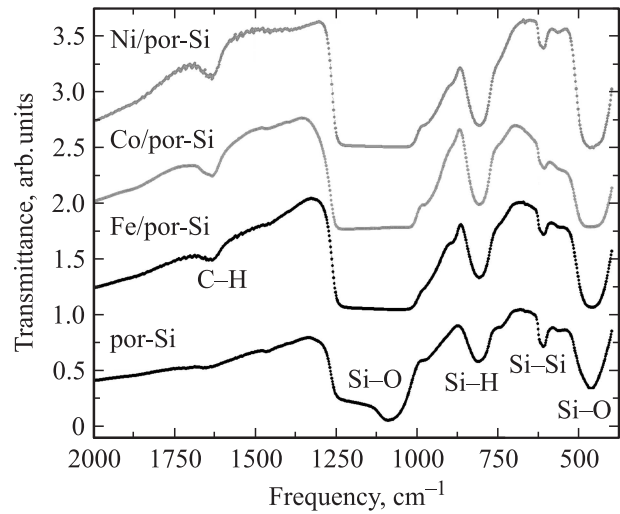


Рис. 3. Спектры ИК пропускания образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными металлами.

соответствующих связям кремний–кислород, что может свидетельствовать о разупорядочении оксида кремния на поверхности при осаждении металлических пленок.

Полоса поглощения, соответствующая связям кремний–кремний (616 см⁻¹), в нанокompозитах выражена в меньшей степени по сравнению с исходным пористым кремнием. Особенности в областях 1000 и 1650 см⁻¹ в спектрах образцов с осажденными металлическими пленками, отсутствующие в спектрах исходного пористого кремния, соответствуют остаточным связям, характерным для спиртов, являющихся производными распада ТЕОС из золя осаждения.

Особо следует отметить увеличение интенсивности полосы поглощения в ИК спектрах образцов с осажденными металлами в области 804–906 см⁻¹, характерной для связей кремний–водород. Это свидетельствует о сохранении водорода в порах при покрытии поверхности образцов металлооксидной пленкой, что хорошо согласуется с результатами наших предыдущих исследований [19]. Данная особенность формирования композитов с металлами на основе пористого кремния может иметь достаточно важное практическое значение в технологиях формирования топливных элементов для водородной энергетики.

4. Фотолюминесценция композитов 3d-металл/пористый кремний

Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния и нанокompозитов с 3d-металлами на его основе, полученные при возбуждении источником с длиной волны 337 нм через полгода после получения образцов, представлены на рис. 4.

Пик полосы фотолюминесценции как исходного пористого кремния, так и пористого кремния с осажденными

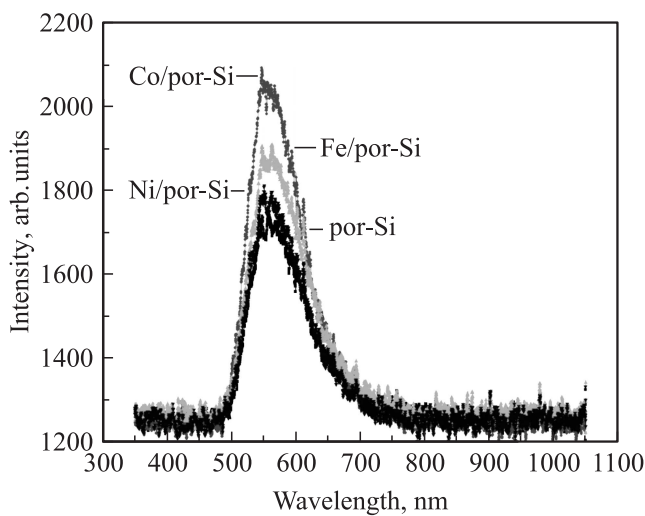


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными металлами.

3d-металлами находится в области 560 нм (2.21 эВ), характерной для por-Si после отжига. Практически важным результатом для применения в современной оптоэлектронике является то, что интенсивность фотолюминесценции нанокомпозитов с осажденными металлами через полгода выдержки на воздухе а атмосферных условиях выше, чем пористого кремния после полугодового старения в тех же условиях. При этом наиболее яркая фотолюминесценция наблюдается для нанокомпозитов с осажденным кобальтом. Данное свойство хорошо согласуется с результатами более ранних работ, в том числе нашими, полученными на подобных структурах [19,20].

С одной стороны, данное свойство образцов можно объяснить формированием на поверхности пористого слоя тонкой металлооксидной пленки, которая препятствует проникновению в глубь пор кислорода, ведущего к деградации оптических характеристик [19]. Кроме того, можно предположить, что поступающий из атмосферы на поверхность образцов кислород расходуется в первую очередь на окисление металла как более химически активного элемента, замедляя окисление матрицы пористого кремния и деградацию его люминесценции.

Работа выполнена при частичной поддержке грантами Президента РФ МК-4535.2014.2, РФФИ № 12-02-33040 и ВГУ ПСР-МГ/22-12, а также в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., соглашение № 14.V37.21.1089 от 13.09.2012, и программы стратегического развития университета (СПбГЭТУ „ЛЭТИ“) „Развитие междисциплинарных исследований и инструментально-технологической базы как основа непрерывного инженерного образования по приоритетным направлениям Российской экономики“ на 2012–2016 гг.

Список литературы

- [1] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznetsov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356** (37–40), 2020 (2010).
- [2] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karpova, E.V. Maraeva. *J. Phys. Conf. Ser.*, **291** (1), 012017 (2011).
- [3] I.E. Gracheva, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, M.E. Plekh. *Instr. Exp. Techniques*, **51** (3), 462 (2008).
- [4] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Alexandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358** (2), 433 (2012).
- [5] Ф.А. Королев, Е.А. Ганьшина, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *ФТТ*, **49** (3), 504 (2007).
- [6] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, Д.Л. Голощапов, П.В. Середин, К.А. Полуместная, Е.В. Мараева, С.А. Солдатенко, Ю.А. Юраков, Э.П. Домашевская. *Неорг. матер.*, **48** (10), 1091 (2012).
- [7] И.М. Антропов, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *Письма ЖТФ*, **38** (10), 1 (2012).
- [8] В.Ю. Тимошенко, О.А. Шалыгина, М.Г. Лисаченко. *ФТТ*, **47** (1), 116 (2005).
- [9] V.M. Kashkarov, A.S. Lenshin, B.L. Agapov, S.Yu. Turishchev, E.P. Domashevskaya. *Phys. Status Solidi C*, **6** (7), 1656 (2009).
- [10] V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, A.S. Lenshin, Y.M. Spivak, M.G. Anchkov, V.V. Kuznetsov, J.M. Olchowik. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358** (3), 590 (2012).
- [11] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, В.Н. Ципенюк, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская. *ЖТФ*, **83** (2), 36 (2013).
- [12] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. *ЖТФ*, **82** (2), 150 (2012).
- [13] E.P. Domashevskaya, A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, I.N. Shabanova, N.A. Terebova. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 1 (2012).
- [14] В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, А.Е. Попов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **72** (4), 484 (2008).
- [15] Н.В. Соцкая, С.В. Макаров, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова. *Неорг. матер.*, **46** (11), 1316 (2010).
- [16] Э.П. Домашевская, А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 2, 11 (2012).
- [17] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. *ФТП*, **45** (9), 1229 (2011).
- [18] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Б.Л. Агапов, М.А. Кузнецова, В.А. Мошников, Э.П. Домашевская. *ФТП*, **46** (8), 1101 (2012).
- [19] А.С. Леньшин. Автореф. канд. дис. (Воронеж. гос. ун-т, Воронеж, 2009).
- [20] О.Ю. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Срессели. *ФТП*, **44** (5), 669 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Sol–gel formation features of 3d-metal/porous silicon composites and its optical properties

*A.S. Lenshin, P.V. Seredin, D.A. Minakov,
V.M. Kashkarov, B.L. Agapov, E.P. Domashevskaya,
I.E. Kononova⁺, V.A. Moshnikov⁺, N.S. Terebova*,
I.N. Shabanova**

Voronezh State University,
394000 Voronezh, Russia
St. Petersburg State Electrotechnic University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia
Physical-Technical Institute,
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
426000 Izhevsk, Russia

Abstract Investigations of composition and optical properties of porous silicon with iron, cobalt and nickel deposited by sol–gel method are presented. It was shown, that deposition of metaloxide films on porous silicon enhances photoluminescence intensity and stability and also retains hydrogen in the porous layer.