

06;12

## Получение регулярных трехмерных (3М) решеток кремниевых кластеров субмикронных размеров в матрице SiO<sub>2</sub> (опале)

© В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко,  
Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев,  
В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 3 ноября 1997 г.

Кремний до сих пор является основным материалом современной твердотельной электроники. В подрешетке пустот опалов (SiO<sub>2</sub>) были получены правильные системы кремниевых нанокластеров с числом элементов до 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. Использование трехмерных диэлектрических матриц-носителей типа опалов позволяет надеяться на получение 3М ансамблей полупроводниковых наноприборов. В работе измерен ряд параметров наноконструктов "опал-кремний".

Одним из методов создания трехмерных систем полупроводниковых наноприборов с высокой объемной плотностью является матричный метод с использованием диэлектрических матриц, обладающих регулярной подрешеткой каналов и полостей субмикронных размеров, позволяющих формировать в них трехмерные решетки наноструктур различного типа с числом элементов до 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. К настоящему времени в опалах были получены подрешетки кластеров Te, GaAs, HgSe, CdS [1,2]. Регулярные 3М решетки кремниевых наноструктур на основе матриц из синтетических опалов могут являться уникальными объектами для микроэлектроники как основа двухэлектродных полупроводниковых приборов с *p-n*-переходами или диодами Шоттки. Достоинством такого композита являлась бы большая площадь перехода на единицу объема (до 10 м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>). Это позволило бы реализовать Si-приборы, работающие при плотностях тока на 3–4 порядка ниже, чем в обычных планарных системах.

В настоящей работе впервые синтезированы композиты "опал-кремний". "Монокристаллы" синтетических опалов, обладающие оптически совершенной структурой, получены по технологии, описанной в [3]. Опалы состоят из сфер  $\text{SiO}_2$ , образующих гранцентрированную кубическую решетку с подрешетками пустот между сферами объемом до 26% доступной для заполнения другими веществами [4]. Технология приготовления позволяет варьировать параметры опалов — изменять размер сфер, их пористость. В работе мы использовали опалы, состоящие из сфер  $\text{SiO}_2$  диаметром 250 nm.

Для введения в образцы опала кремния использовалась технология термического газофазного разложения (thermo CVD). CVD-реактор представлял собой кварцевую трубку с внешним нагревателем, через которую пропусклась газовая смесь из моносилана (5%) с аргоном. Перпендикулярно газовому потоку устанавливалась пластинка опала. Конструкция реактора исключала прохождение газа мимо образца. В результате термического разложения силана внутри опала на внутренних поверхностях пор осаждалась пленка кремния. Условия разложения были изотермическими. Из-за имеющегося градиента давления в образце, вызванного большим гидравлическим сопротивлением опала, заполнение матрицы происходило неравномерно. Профиль заполнения пор опала веществом по толщине образца исследовался с помощью измерения фотоэлектрического поглощения рентгеновских лучей. Измерения выполнялись на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном  $\text{Cu K}\alpha_1$  излучении (размер пучка  $0.1 \times 1 \text{ mm}$ ). Было обнаружено, что в образце толщиной  $300 \mu\text{m}$  имелась область толщиной  $120 \mu\text{m}$  со 100%-ным заполнением Si, затем в пределах  $80 \mu\text{m}$  степень заполнения пор линейно падала до 0%, остальные  $100 \mu\text{m}$  были незаполнены. Для получения равномерно заполненных образцов, по видимому, необходимо компенсировать имеющийся градиент давления встречным градиентом температуры. Исследование структуры полученных образцов проводилось с помощью методов рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. Чтобы исключить влияние на спектры рамановского рассеяния кремниевой пленки, образовавшейся на внешней поверхности опала во время технологического процесса, образцы подвергались ионному травлению ( $\text{Ar}^+$ ,  $V = 5 \text{ kV}$ ,  $I = 10 \mu\text{A}$ ). Использовалась вакуумная установка ВУП-4, оснащенная приставкой для ионной полировки производства Института технической физики, Венгрия.

Проведенные измерения показали, что в рамановском спектре присутствует широкая (полуширина  $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ ) линия с максимумом вблизи  $480 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для кремния с аморфной структурой [5].

Для получения кристаллитов кремния образец отжигали в запаянной откачанной ампуле при  $t = 800^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Рамановский спектр отожженных образцов представлен на рис. 1. Видно, что на фоне широкой "аморфной компоненты" возгорается более узкая линия, сдвинутая в сторону низких частот относительно активной в рамановском рассеянии ТО фонной моды кристаллического кремния. Такая трансформация спектра свидетельствует об образовании нанокристаллической фазы кремния [5]. Анализ рамановских спектров в рамках модели сильного пространственного ограничения оптических фононов, имеющего место в наноразмерных кристаллитах [6–8], позволил оценить их средний размер ( $L \approx 40 \text{ \AA}$ ) и объемную долю ( $\chi = 52\%$ ) в кремниевой двухфазной (аморфно-нанокристаллической) системе.

Рентгеновские дифрактограммы образца опала до заполнения кремнием и отожженного образца представлены на рис. 2. Дифрактограмма образца до отжига похожа на дифрактограмму незаполненного опала. Дифрактограммы записаны на аппарате ДРОН-2 (Cu– $K_\alpha$  излучение).

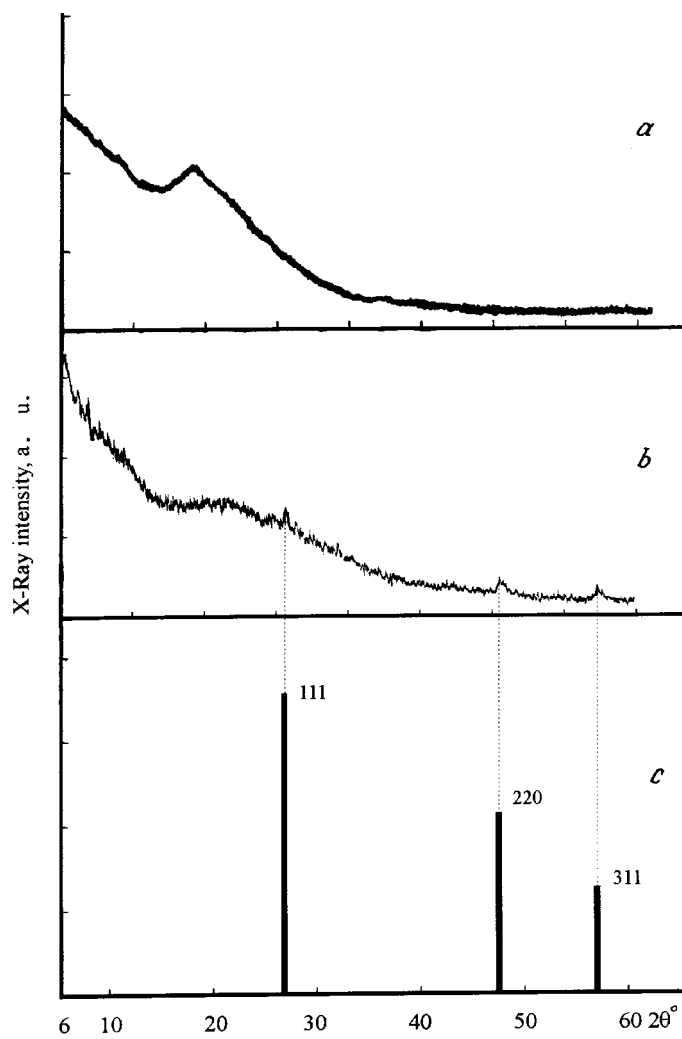
Определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) в образце проведено методом аппроксимации. При расчете сделано допущение, что физическое уширение ( $\beta$ ) дифракционных линий вызвано только малым размером ОКР. В качестве эталона был использован порошок хорошо кристаллизованного кремния.

Расчет проведен по результатам измерений "полуширины" отражений 111 и 220 кремния. Для рефлекса 220 выделена дублетная составляющая  $\alpha_1$  (см. таблицу).

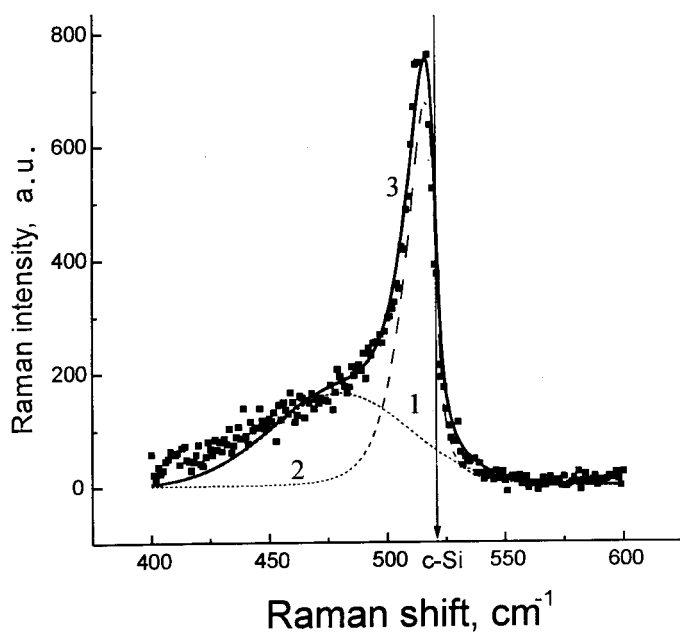
Результаты вычислений

| Отражение | $2\theta^\circ$ | $\beta_{\text{mod}}, \text{rad}$ | $b_{\text{stand}}, \text{rad}$ | $D, \text{ \AA}$ |
|-----------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 111       | 28.42           | $7.8 \cdot 10^{-3}$              | $2.18 \cdot 10^{-3}$           | $190 \pm 25$     |
| 220       | 47.20           | $12 \cdot 10^{-3}$               | $1.92 \cdot 10^{-3}$           | $130 \pm 10$     |

Значение  $D_{111}$  может быть завышено из-за наложения диффузного галоопала, создающего повышение фона рассеяния в области отражения 111 кремния.



**Рис. 1.** Рамановский спектр нанокompозита "опал-кремний": *a* — "аморфная компонента" спектра, *b* — "нанокристаллическая" компонента, *c* — "суммарный" спектр. *c*-Si — линия кристаллического кремния.



**Рис. 2.** Дифрактограммы: 1 — дифрактограмма незаполненного опала, 2 — дифрактограмма нанокompозита "опал-кремний", 3 — столбиковая диаграмма кристаллического кремния.

Несовпадение результатов определения размеров кристаллитов кремния по рамановским спектрам и дифрактограммам в опале может быть вызвано неучтенным влиянием напряжений, возникающих при кристаллизации, а также большой дисперсией размеров кластеров кремния.

Таким образом, показано, что с помощью технологии CVD и последующего отжига возможен синтез нового композитного материала — нанокристаллического кремния в регулярной диэлектрической матрице на основе синтетического опала. Предполагается, что различие в размерах нанокристаллического Si по данным независимых методик связано с дисперсией величины  $D$  и неучетом напряжений в кристаллитах. Обнаружено, что существует дисперсия размеров кристаллитов (от десятков

до сотен Å). Установлено, что вещество равномерно распределено по толщине образца, что позволяет получать любую требуемую степень заполнения, меняя размеры матрицы.

Постановка проблемы и обсуждение ее деталей были проведены совместно с И.Г. Греховым, которому авторы выражают свою признательность.

## Список литературы

- [1] *Bogomolov V.N., Ktitorov S.S., Kurdyukov D.A.* etc. Abstr. Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St. Petersburg, 26–30 June, 1995. P. 189–192.
- [2] *Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskii A.A.* etc. // *Il Nuovo Cimento*. 1995. V. D7. N 11. P. 1349–1355.
- [3] *Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Прокофьев А.В., Самойлович С.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 7. С. 496–499.
- [4] *Богомолов В.Н., Павлова Т.М.* // ФТП. 1995. Т. 29. В. 5. С. 826–842.
- [5] *Igbal Z., Veprek* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. P. 377–385.
- [6] *Campbell L.H., Fauchet P.M.* // *Solid State Commun.* 1986. V. 58. № 10. P. 739–743.
- [7] *Pevtsov A.B., Davydov V.Yu., Feoktistov N.A., Karpov V.G.* // *Phys. Rev. E*. 1995. V. B52. N 2. P. 955–968.
- [8] *Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А.* // ФТТ. 1997. Т. 19. В. 8. С. 1348–1357.