

ФОРМИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВОГО НАНОКОМПОЗИТА ЛАЗЕРНЫМ ОТЖИГОМ В СРЕДЕ СИЛЬНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ

© 2013 г. Л. В. Григорьев*, канд. физ.-мат. наук; А. В. Михайлов**, канд. техн. наук

* Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

** ОАО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: lvg@lg16240.spb.edu

Исследованы спектры пропускания наноконпозита, созданного по новой эллионной технологии – низкотемпературной лазерной модификации поверхности слоя нанопористого кремния в среде сильного газового окислителя. Обнаружен эффект селективного поглощения в ИК диапазоне. Показано, что спектр пропускания лазерно-окисленного нанопористого кремния имеет вид сложной кривой с четырьмя локальными минимумами, лежащими в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$, $2400\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Сопоставление спектров пропускания термически окисленного нанопористого кремния и лазерно-модифицированного нанопористого кремния в атмосфере сильного окислителя позволило объяснить селективное поглощение оптического излучения в созданном наноконпозите.

Ключевые слова: кремниевый наноконпозит, эллионная технология, метаматериал, лазерная модификация поверхности, оптический спектр, селективное поглощение в ИК диапазоне.

Коды OCIS: 140.3390, 160.3380, 160.5690.

Поступила в редакцию 28.05.2013.

Введение

Достигнутый современной микроэлектроникой уровень интеграции открыл путь для создания микроэлектронных приборов с высоким быстродействием и малой потребляемой энергией. Тактовые частоты процессорных ядер и периферийных блоков процессоров достигли того уровня, когда передача сигнала между отдельными блоками не может в полной мере осуществляться с помощью только электрических сигналов. Необходимо вводить оптические каналы передачи сигналов между вычислительными блоками, составляющими процессор или систему на кристалле. Возможным решением вышечисленных проблем считается привлечение структур и элементов интегральной кремниевой оптоэлектроники. Металлические межэлементные соединения могут быть заменены на оптоэлектронные с использованием диэлектрических, полупроводниковых или гибридных волноводов. При этом возможна не только передача, но и обработка распространяющихся по

волноводам оптических сигналов средствами оптоэлектроники, что еще более повысит вычислительную мощность процессора или системы на кристалле. С точки зрения современного микроэлектронного производства необходимо изготовление приборов в едином технологическом цикле на базе традиционной кремниевой технологии [1]. Таким образом, перед материаловедением твердотельной электроники встает задача создания новых материалов на основе кремния с высоким квантовым выходом (для осуществления приемлемого уровня электролюминесценции) и малыми потерями света при распространении в волноводных структурах. В настоящее время сформировалось перспективное направление в полупроводниковом материаловедении – изучение оптических и электрофизических свойств кремниевых нанокластеров в диэлектрических матрицах [2].

В последние годы наибольшее внимание исследователей привлекает система нанокластеров Si в матрице SiO₂, формируемая различными технологическими методами. Такие

структуры можно создавать относительно простыми методами эионной технологии: электронно-лучевого распыления, реактивного лазерного распыления, ионно-лучевой обработки. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по оптимизации оптических и электрофизических свойств нанокластеров Si, введенных в матрицу диоксида кремния.

Нами предложен новый метод создания кремниевых метаматериалов – кремниевых нанокластеров на основе диэлектрической матрицы из диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния. Способы улучшения оптических и электрических свойств гетерофазной кремниевой системы, содержащей нанокластеры кремния в матрице диоксида кремния, заключается в использовании слоя нанопористого кремния в качестве прекурсора для создания кремниевого нанокластера. Кремниевый нанокластер получают путем лазерного отжига слоя нанопористого кремния в среде сильного газового окислителя.

Методика эксперимента

В работе исследовали слои лазерно-модифицированного нанопористого кремния, для получения которых проводился низкотемпературный фотонный отжиг в окислительной среде, при комнатной температуре, предварительно созданных слоев нанопористого кремния. Исходные слои нанопористого кремния были получены электрохимическим травлением поверхности монокристаллического кремния марки КДБ-10 (100) в смеси HF(48%) – этанол в соотношении 1:1, во фторопластовом электрохимическом реакторе, при естественном освещении. Электрохимическое травление поверхности кремниевой пластины осуществляли при плотности тока $j = 20 \text{ мА/см}^2$ и времени травления 25 минут по общепринятой методике [3]. При указанном режиме анодирования формируется нанопористый кремний с размерами нанопор от 2 до 5 нм [3]. Пористость слоя кремния, по данным гравиметрических измерений, лежала в пределах 60% – 70%. Отделение пленки нанопористого кремния от монокристаллической подложки происходило по окончании процесса анодирования поверхности кремния путем кратковременной подачи импульса тока величиной 1,2 А (площадь обрабатываемой поверхности около 2 см²). Толщина слоев нанопористого кремния, по данным

микроскопических исследований, не превышала 35 мкм. После отделения пленка нанопористого кремния и монокристаллическая подложка промывались в деионизированной воде, а затем помещались в реактор, где проводилась их сушка в форвакууме.

Низкотемпературный фотонный отжиг слоя нанопористого кремния проводили с целью создания нанокластера, состоящего из матрицы диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния, хаотично распределенных по объему диэлектрической матрицы. Для операции фотонного отжига использовали импульсный Nd:ИАГ лазер (длина волны 1,064 мкм, частота следования импульсов 12–15 Гц). Выбор типа лазера обусловлен тем, что длина волны излучения Nd:ИАГ-лазера близка к краю основной полосы поглощения кремния, что обуславливает высокую чувствительность к этому типу лазерного излучения. Энергия в импульсе лежала в пределах 60–70 мДж и регистрировалась лазерным измерителем мощности с пироэлектрической приемной площадкой из сегнетокерамики. В оптический реактор, куда предварительно были помещены образец нанопористого кремния и монокристаллическая подложка, напускалась окислительная газовая смесь, состоящая из озона и кислорода. Оптическое излучение вводили через боковое оптическое окно. Сканирование лазерного луча по поверхности образцов проводили с помощью зеркала.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1 приведены спектры пропускания монокристаллической подложки после лазерного отжига в окислительной среде. На рис. 2 приведен спектр пропускания после лазерного отжига в сильной окислительной среде отделенного от подложки слоя нанопористого кремния. Из рис. 1 видно, что структура, полученная путем фотонного ИК отжига монокристаллической подложки кремния КДБ-10 в атмосфере сильного окислителя, имеет постоянный коэффициент пропускания, не превышающий 55% в диапазоне волновых чисел 4200 см⁻¹ – 2600 см⁻¹. В области волновых чисел 2500 см⁻¹ – 2400 см⁻¹ наблюдается локальный максимум коэффициента пропускания величиной до 60%. Диапазон 1200 см⁻¹ – 1100 см⁻¹ содержит локальный минимум при значении волнового числа 1090 см⁻¹, в котором наблюда-

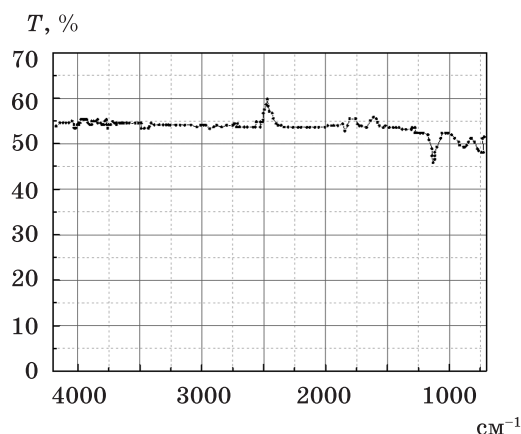


Рис. 1. Спектр пропускания исходного образца Si-SiO₂.

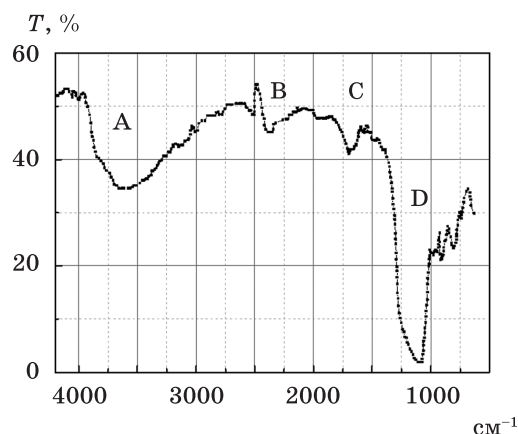


Рис. 2. Коэффициент пропускания лазерно-окисленного нанопористого кремния.

ется уменьшение коэффициента пропускания до 45%, что может быть связано с процессами поглощения излучения в структуре. В сравнении с результатами исследования спектров пропускания структур Si-SiO₂, содержащих термически окисел [4], видно, что на спектральных кривых коэффициента пропускания модифицированной монокристаллической подложки отсутствует минимум коэффициента пропускания, соответствующий волновому числу 620 см⁻¹. Также отсутствуют мелкие минимумы коэффициента поглощения, наблюдающиеся в диапазоне волновых чисел от 500 см⁻¹ до 400 см⁻¹. Согласно данным работы [5] минимумы коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел 1000–1200 см⁻¹ можно интерпретировать как деформационные и валентные колебания мостиков системы Si-O-Si соответственно, а минимум на графике коэффициента пропускания, соответствующий волновому числу 620 см⁻¹, можно интерпретировать как валентные колебания групп SiH_x. Таким образом, можно утверждать, что лазерный отжиг монокристаллической подложки в среде сильного окислителя приводит к образованию на поверхности кремния тонкого слоя диоксида кремния, свободного от SiH_x.

Спектр пропускания отделенного от подложки нанопористого кремния и подвергнутого лазерному отжигу в окислительной атмосфере, (рис. 2), имеет вид сложной монотонной кривой с четырьмя крупными локальными минимумами, лежащими в диапазоне волновых чисел 4000–2750 см⁻¹ (область A), 2400–2100 см⁻¹ (область B), 1900–1600 см⁻¹ (область C) и 1300–1000 см⁻¹ (область D). Сравнивая спектр на рис. 2 со спектром пропускания термически окис-

ленного нанопористого кремния по данным [4], можно видеть наличие в обоих случаях области уменьшения коэффициента пропускания образца, лежащей в диапазоне волновых чисел 1200–1000 см⁻¹. Кроме того, коэффициент пропускания лазерно-модифицированного нанопористого кремния (область D на рис. 2) практически падает до нуля и более широк (диапазон волновых чисел 1300–1000 см⁻¹) в сравнении с аналогичной областью спектра пропускания термически окисленного нанопористого кремния. Спектральная область, соответствующая волновым числам 1200–1000 см⁻¹ (область D), может быть обусловлена деформационными и валентными колебаниями мостиков Si-O-Si, и они являются характерными для слоя, имеющего развитый интерфейс Si-O-Si [5]. Это позволяет утверждать, что произошло формирование диэлектрической матрицы из диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния. Отсутствие минимумов коэффициента пропускания на рис. 2 в диапазоне волновых чисел 600–700 см⁻¹ позволяет утверждать, что слой лазерно-окисленного нанопористого кремния практически не имеет загрязнений из SiH_x групп. Минимумы коэффициента пропускания на рис. 2, лежащие в областях 900–750 см⁻¹, и минимум на графике коэффициента пропускания окисленного пористого кремния при 840 см⁻¹ [4], согласно данным работы [5] также можно отнести к деформационным и валентным колебаниям мостиков Si-O-Si, и они являются характерными для слоя, содержащего окисленный нанопористый кремний и развитый интерфейс Si-O-Si. Широкая область на спектрограмме коэффициента пропускания лазерно-модифицированного

нанопористого кремния, лежащая в диапазоне $4000\text{--}2750\text{ см}^{-1}$ (область А на рис. 2), может быть соотнесена с аналогичной областью на графике коэффициента пропускания термически окисленного нанопористого кремния, которая находится в диапазоне волновых чисел $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [4]. В отличие от случая для термически окисленного нанопористого кремния, коэффициент пропускания слоя лазерно-модифицированного нанопористого кремния уменьшается до 35% (против 40%) и область А на рис. 2 значительно шире. Из совместного анализа коэффициентов пропускания термически окисленного нанопористого кремния [4] и лазерно-модифицированного нанопористого кремния в атмосфере сильного окислителя видно, что спектральное положение области А на рис. 2, меньшее значение коэффициента пропускания и более широкий диапазон волновых чисел области А могут быть обусловлены большей концентрацией нанокластеров кремния в матрице диоксида кремния и более активным взаимодействием падающего ИК излучения с электронной подсистемой нанокластеров кремния в сформированном лазерной обработкой кремниевом нанокомпозите. В пользу этого говорит тот факт, что в спектре пропускания системы Si-SiO₂ (рис. 1) отсутствуют эти полосы поглощения.

Основные результаты и выводы

Все это позволяет утверждать, что в результате лазерного отжига слоя нанопористого кремния в атмосфере сильного окислителя про-

изошло формирование нанокompозита, состоящего из матрицы диоксида кремния с включениями нанокластеров кремния.

Лазерный отжиг в атмосфере сильного окислителя слоя нанопористого кремния в атмосфере без содержания паров воды приводит не только к росту поглощения в диапазоне $4700\text{--}2750\text{ см}^{-1}$, но и к исчезновению области поглощения с волновыми числами $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которое может быть объяснено с позиции деформационных колебаний взаимодействующих между собой гидроксильных групп.

В лазерно-модифицированном нанопористом кремнии не наблюдалось линий поглощения, характерных для боросиликатного стекла (полоса 1400 см^{-1}), которые соответствуют валентным колебаниям В-О, а полоса 920 см^{-1} , соответствующая связи В-О-Si, исчезающее мала. Таким образом, несмотря на наличие в слое нанокompозита большого числа нанокластеров кремния, легированных бором, фазы боросиликатного стекла на интерфейсе Si-SiO₂ обнаружить не удалось.

В лазерно-модифицированном нанопористом кремнии меньшее значение коэффициента пропускания и более широкий диапазон волновых чисел области поглощения могут быть обусловлены большей концентрацией нанокластеров кремния в матрице диоксида кремния и, следовательно, более активным взаимодействием падающего ИК излучения с электронной подсистемой нанокластеров. Это свойство позволяет использовать кремниевый нанокompозит для селективно поглощающих сред в среднем и дальнем ИК диапазонах.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Lourenço M.A., Gwilliam R. M., Homewood K. P. // Appl. Phys. Lettes. 2008. 92. 161168.
2. Mashanovich G. Z., Milosevich M.M. and etc // OPTICS EXPRESS. 2011. V. 19. № 8. P. 7113.
3. Gullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J.Appl.Phys. 1997. V. 82. № 3, P. 909.
4. Григорьев Л.В., Коноров П.П., Михайлов А.В. // Оптический журнал, 2012. Т. 79. № 2. С. 54–58.
5. Bisi O, Ossieni S., Pavesi L. // Surface Science Reports, 2000. V. 38. P. 1–12.