

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЕВОГО НАНОКОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО СИЛИКАТ ВИСМУТА,

© 2016 г. Л. В. Григорьев*, канд. физ.-мат. наук; А. В. Михайлов**, канд. техн. наук

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург

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

E-mail: grigoryev@oi.ifmo.ru

Представлен новый метод создания кремниевого наноконкомпозита, содержащего силикат висмута. Приведены результаты исследования структурных, оптических и электрофизических свойств тонкого слоя окисленного пористого кремния, содержащего силикат висмута. Рентгеноструктурные исследования показали наличие в этом слое фазы силиката висмута. Коэффициент поглощения слоя в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм составлял не более 70 см^{-1} . Это позволяет использовать его при создании оптических сенсоров в интегрально-оптическом исполнении и в микроструктурах кремниевой фотоники. Термоактивационные исследования композита в диапазоне температур от 100 до 600 К позволили восстановить функцию энергетического распределения ловушек по энергии активации, необходимую для прогнозирования его оптических свойств.

Ключевые слова: окисленный пористый кремний, спектр поглощения, силикат висмута.

Коды OCIS: 250.0250, 300.0300, 310.0310, 160.0160

Поступила в редакцию 19.10.2015

Введение

Силикат висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) как фото-рефрактивный материал используется в устройствах перезаписываемой оптической памяти, оптических дефлекторах, датчиках электрического и магнитного полей [1–3]. Однако напрямую интегрировать тонкий слой BSO в кремниевую интегральную схему обработки сигнала не представляется возможным из-за несовместимости технологий создания тонких пленок BSO и существующей кремниевой технологии КМОП интегральных схем.

В этой связи необходимо создание новых материалов, совместимых с планарной кремниевой технологией. Интерес исследователей к кремниевым наноконкомпозитам (НК) вызван тем, что присутствующие в них наноразмерные кластеры кремния приносят совершенно иные оптические и электрофизические свойства по сравнению со свойствами слоистых структур полупроводник–диэлектрик микронного размера [4]. Это позволяет совместить в одном композиционном материале, например, как сен-

сорные области, так и области, выполняющие последующую обработку сигнала. Кроме того, НК на основе окисленного пористого кремния (ОПК) совместимы с кремниевой технологией КМОП и планарной технологией кремниевой фотоники. Это позволяет формировать в едином технологическом цикле сенсорные области, содержащие НК и схемы усиления и обработки сигнала.

Основные параметры интегрально-оптических сенсоров из НК, созданных на основе модифицированного ОПК, определяются процессами оптического поглощения и переноса тока носителями заряда в объеме НК. Рабочие параметры сенсора ограничиваются процессами захвата инжектированных носителей заряда на ловушки, находящиеся как в объеме диэлектрической матрицы, так и на интерфейсе “кремниевый кластер – диэлектрик”. Вместе с тем, рабочие параметры сенсорной области будут сильно зависеть от потерь оптического излучения в объеме НК. Но созданию приемлемой технологии получения кремниевого НК, содержащего фазу BSO, а также изучению его

оптических и электрофизических свойств, тем не менее, не уделялось должного внимания.

Целью настоящей работы было создание технологии формирования кремниевого НК, содержащего в своем объеме фазу BSO, определение параметров оптически и электрически активных ловушек в нем для оценки его оптических и электрофизических свойств.

Технология изготовления

После проведения цикла лазерной абляции BSO на поверхность кремния в ходе работы был зафиксирован неприемлемо малый выход годных образцов (не более 1,5% от общего числа). Описанное рядом авторов получение тонких слоев BSO на поверхности кварца и монокристаллического кремния по золь-гель технологии показало возможность создания кремниевого НК, содержащего BSO, по относительно простой технологии [5, 6]. Но этот способ синтеза тонких пленок BSO на поверхности кремниевой монокристаллической пластины несовместим с планарной кремниевой технологией из-за присутствующей в нем операции длительного (около одного часа) высокотемпературного отжига пленки BSO в окислительной атмосфере, приводящего к деградации кремниевой приборной структуры. Кроме того, прямое внесение золя в поры ОПК также затруднительно вследствие высокой вязкости золя. Поэтому был выбран путь создания НК на основе ОПК с заполнением его пор жидкими прекурсорами и последующим синтезом BSO посредством термического окисления в порах. Создание золя в порах слоя ОПК осуществлялось из 5% раствора нитрата висмута и раствора тетраэтоксисилана в этаноле. Для стабилизации процесса золирования в раствор нитрата висмута добавляли 15% раствор азотной кислоты. Проведение последующего отжига полученной композиции в окислительной атмосфере при температуре 1223 К позволило создать кремниевый НК, содержащий в своем объеме фазу BSO.

Экспериментальные исследования

Для идентификации состава синтезированного НК записывались и сравнивались между собой рентгеновские дифрактограммы слоя НК и тестового порошка из монокристалла BSO. Исследования проводились с помощью автоматизированного дифрактометра ДРОН-3.0 с из-

Данные рентгеновской дифрактометрии порошка кристаллического BSO и слоя ОПК, содержащего BSO

BSO			ОПК с BSO		
угол 2θ	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{rel}	угол 2θ	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{rel}
21,85	4,1	9	21,45	4,17	89
28,14	3,2	65	27,65	3,22	97
33,2	2,7	56	38,2	2,68	95
35,5	2,51	12	35,32	2,56	33
43,9	2,06	19	43,67	2,09	38
45,8	1,98	23	45,42	1,69	46
53,1	1,75	98	54,2	1,71	23

лучением CuK_α [7]. В таблице приведены межплоскостные расстояния (*d*) и относительные интенсивности (*I*_{rel}) рефлексов, наблюдаемые в слое НК и кристаллическом порошке BSO.

Интенсивные пики на дифрактограмме свидетельствуют о наличии в слое кремниевого НК кристаллических фаз. Близость значений межплоскостных расстояний кристаллического порошка BSO и НК позволяет утверждать, что в слое последнего присутствует фаза BSO. Наличие аморфной фазы диоксида кремния в слое НК обозначено присутствием на дифрактограмме размытого максимума в области малых углов.

Исследование оптических свойств ОПК с фазой BSO проводилось на спектрофотометре СФ-46. Измерялись оптическое пропускание (*T*) и отражение (*R*) в диапазоне длин волн Δλ = 400–900 нм при комнатной температуре. Коэффициент поглощения (*α*) рассчитывался по следующей формуле [8]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{2RT^2}{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2} \right).$$

Результаты исследования спектров поглощения приведены на рис. 1.

Сопоставляя между собой спектральные зависимости коэффициентов поглощения кристаллического BSO [9–12], пленок BSO, созданных по золь-гель технологии [6], и спектральные зависимости коэффициента поглощения исследуемого НК с BSO (рис. 1), видно, что график кремниевого НК с BSO близок по форме графику кристаллического BSO. На зависимости *α*(λ) исследуемого НК присутствуют области резкого снижения коэффициента поглощения, находящаяся в полосе 400–600 нм, и плавного изменения *α*, лежащая в диапазоне 650–900 нм.

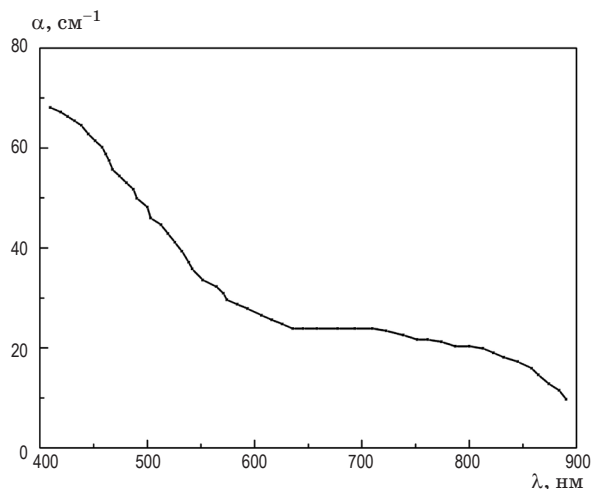


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения НК с BSO.

В спектральном диапазоне 400–900 нм коэффициент поглощения слоя НК, содержащего фазу BSO, имеет существенно большие значения α в сравнении с аналогичными значениями тонких пленок и монокристаллов BSO. Превышение в исследуемом НК коэффициента α почти в 4,8 раза по сравнению со значениями коэффициента поглощения кристаллического BSO может быть объяснено следующим образом. BSO, синтезированный в порах кремния НК, вероятно, находится в поликристаллическом состоянии, кроме того, на межфазных границах SiO₂–BSO происходит сильное поглощение света, обусловленное фотоиндуцируемыми процессами в BSO. В пользу этого свидетельствует широкий пик дифрактограммы НК с BSO в области малых углов сканирования.

Для получения информации о виде функции распределения $G(W)$ оптически и электрически активных ловушек по энергии активации (W) были проведены исследования термостимулированных токов проводимости ОПК, содержащего фазу BSO (рис. 2), в диапазоне температур 100–600 К без освещения, чтобы исключить процессы фотогенерации. Скорость нагревания образца составляла 0,3 К/с.

После восстановления вида функции $G(W)$ методом регуляризации Тихонова–Лаврентьева при использовании функций ограничений в виде неравенств [4, 13] было установлено, что в исследуемом НК присутствуют группы ловушек со следующими энергиями активации (рис. 3): 0,3, 0,6, 0,69, 0,9, 1,12, 1,25, 1,45 и 1,6 эВ.

Сопоставляя результаты данных термостимулированной проводимости НК с данными

термостимулированной проводимости в термически ОПК [4] и данными термоактивационного анализа монокристаллов BSO [9–11], можно предположить, что ловушки с энергиями активации 0,6 и 0,69 эВ, вероятно, относятся к ловушкам, локализованным на межфазных границах Si–SiO₂ и SiO₂–BSO. Ловушки, имеющие энергию активации 0,3 эВ, относятся к объему диоксида кремния. В пользу этого свидетельствует наличие ловушек с энергией активации 0,6 эВ в термически окисленном мезапористом кремнии, в котором доля межфазных границ существенно больше, чем в термическом диоксиде кремния, что приводит к трансформации энергетического спектра ловушек. Ловушки с энергией активации, близкой к 0,67 эВ, были обнаружены в монокристаллических образцах

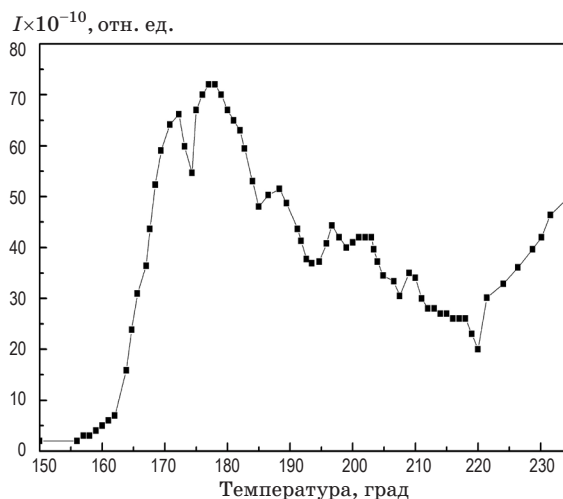


Рис. 2. Термостимулированный ток проводимости НК с BSO.

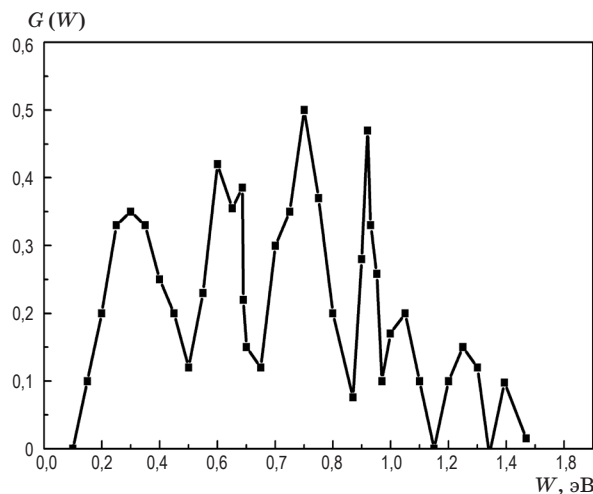


Рис. 3. Функция распределения ловушек по энергии активации в НК с BSO.

BSO [11]. Проводя аналогичное сравнение с данными термоактивационной спектроскопии, полученными на монокристаллических образцах BSO [10, 11], можно предполагать, что ловушки с энергиями активации 0,9, 1,12, 1,25, 1,45 и 1,6 эВ, вероятно, относятся сугубо к фазе BSO.

Используя полученное путем анализа результатов термостимулированной проводимости распределение ловушек по энергии активации, была смоделирована спектральная зависимость коэффициента поглощения кремниевого НК с BSO при комнатной температуре. Использовалась модель поглощения света в BSO, основанная на изменении зарядового состояния ловушек, имеющих разную энергию активации и различное сечение фотоионизации [12]. В отличие от работы [12] полагалось, что фотоиндуцируемые электроны с глубоких ловушек, находящихся в BSO, изменяют зарядовое состояние ловушек в BSO и на межфазных границах Si-BSO, SiO₂-BSO, что и приводит к изменению коэффициента поглощения НК. Модельная спектральная зависимость коэффициента поглощения кремниевого НК с BSO рассчитывалась в диапазоне длин волн 400–900 нм на основе методики, описанной в работе [12]. В качестве центров фотоионизации были взяты ловушки, имеющие гауссову форму распределения в запрещенной зоне диэлектрика с максимумами при энергиях 0,9, 1,12, 1,25, 1,45 и 1,6 эВ и одинаковую ширину энергетического распределения ΔW , равную 20% от ее максимального значения.

Результаты моделирования спектральной зависимости коэффициента поглощения приведены на рис. 4.

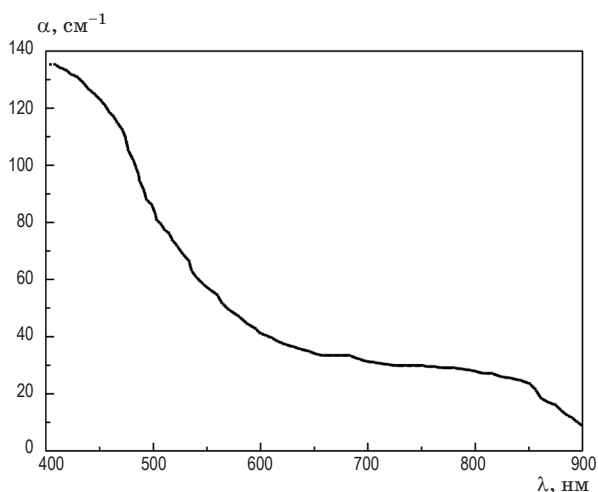


Рис. 4. Результат численного моделирования спектральной зависимости коэффициента поглощения НК с BSO.

Сравнивая результаты эксперимента (рис. 1) и численного моделирования (рис. 4), видно, что форма графика рассчитанной спектральной зависимости коэффициента поглощения повторяет ход графика экспериментальной зависимости, а значения различаются в пределах погрешности на 12–15%. Этот факт может быть объяснен тем, что при моделировании учитывались только глубокие ловушки и их ΔW принималась зависящей от максимальной энергии активации. И кроме этого, не учитывался вклад мелких ловушек с энергией активации от 0,15 до 0,6 эВ в фотогенерационные процессы.

Основные результаты и выводы

Метод, основанный на раздельном внесении прекурсоров в слой ОПК с последующим образованием золь-геля в его порах и термическом окислении слоя ОПК, позволяет синтезировать BSO со структурными свойствами, приближающимися к монокристаллическим образцам BSO.

Форма графика спектральной зависимости коэффициента поглощения кремниевого НК с BSO близка форме соответствующего графика кристаллического BSO. В диапазоне 400–600 нм у НК, содержащего фазу BSO, наблюдается увеличение в 4,8 раза коэффициента поглощения по сравнению со значениями α кристаллического BSO, что может объясняться вовлечением мелких ловушек на границах SiO₂-BSO в процесс поглощения излучения. Фотостимулированные процессы приводят к изменению зарядового состояния мелких, оптически активных ловушек, находящихся на межфазных границах Si-BSO и SiO₂-BSO. В пользу этого также свидетельствует существование в НК более развитых поверхностей интерфейсов BSO-Si и BSO-SiO₂, содержащих большое количество разорванных связей Si-O, наличие которых может быть подтверждено ловушками с энергией активации 0,6 и 0,69 эВ.

Наличие в композите ловушек с энергиями активации 0,9, 1,12, 1,25, 1,45 и 1,6 эВ можно объяснить присутствием фазы BSO, так как и в монокристаллических образцах BSO имеются ловушки с таким же набором энергий активации. Ловушки с энергией активации 0,3 эВ относятся к объему SiO₂, что видно из сравнения с результатами термоактивационного исследования термически окисленного пористого кремния.

Тонкие слои термически окисленного пористого кремния с BSO совместимы с планарной кремниевой технологией. Поэтому на основе этого НК возможно создание интегрально-оптических сенсоров электрических полей или обла-

стей термически стираемой оптической памяти, основанной на фоторефрактивном эффекте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (идентификатор ПНИЭР: RFMEFI58114X0006).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Красюк Б.А., Семенов О.Г., Шереметьев А.Г., Шестериков В.А. Световодные датчики. М.: Машиностроение, 1990. 250 с.
2. Ребрин Ю.К. Управление оптическим лучом в пространстве. М.: Сов. Радио, 1977. 340 с.
3. Потанов Т.В. Экспериментальное исследование температурной стабильности датчиков магнитного поля на основе кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // ПЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 26–33.
4. Григорьев Л.В., Григорьев И.М., Заморянская М.В., Соколов В.И., Сорокин Л.М. Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // ПЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 17. С. 33–41.
5. Orlando A., Rainer W. Science and Technology of Electroceramic Thin Film. Kluwed Academic Publisher, 1994. 460 p.
6. Клебанский Е.О., Кудзин А.Ю., Пасальский В.М., Пляка С.Н., Соколянский Г.Х. Тонкие золь-гель пленки силиката висмута // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 6. С. 1003–1005.
7. Григорьев Л.В., Нефедов В.Г., Шакин О.В., Михайлов А.В., Елисеев Е.Н. Исследование структурных и оптических свойств тонких пленок оксида цинка, полученных ионно-плазменным методом // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 5. С. 66–70.
8. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
9. Панченко Т.В., Карпова Л.М., Дуда В.М. Диэлектрическая релаксация в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$ // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 671–675.
10. Панченко Т.В., Снежной Г.В. Электрически активные дефекты в нелегированных и легированных ионами Al и Ga кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 2945–2951.
11. Панченко Т.В., Карпова Л.М. Электрически активные дефекты в нелегированных и легированных ионами Cr и Mn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 3. С. 472–476.
12. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.Г., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Ф., Ромашко Р.В. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм // Квант. электрон. 2007. Т. 37. Вып. 11. С. 1024–1031.
13. Арсенин В.Я., Тихонов А.Н. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1991. 230 с.