

УДК 546.22/24:54.057:538.9

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ
НАНОНИТЕЙ ГЕРМАНИЯ**

© 2010 Р.Г. Валеев^{1,2*}, Д.В. Сурнин¹, А.Н. Бельтюков^{1,2}, В.М. Ветошкин²,
В.В. Кривенцов^{3*}, Я.В. Зубавичус⁴, Н.А. Мезенцев⁵, А.А. Елисеев⁶

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

²Удмуртский государственный университет, Ижевск

³Институт катализа СО РАН, Новосибирск

⁴КЦСИ РНЦ "Курчатовский институт", Москва

⁵Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск

⁶Московский государственный университет им. Ломоносова, факультет наук о материалах

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

В работе представлен новый подход к синтезу упорядоченных массивов нанонитей германия методом термического напыления на матрицы пористого оксида алюминия с упорядоченным расположением каналов. Полученные нитевидные наноструктуры исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), EXAFS и XANES спектроскопии. Получены данные о геометрических размерах нанонитей в массиве, параметры локальной атомной структуры, такие как межатомные расстояния, координационные числа для исходных и отожженных при 450 °С в атмосфере аргона образцов, а также данные об изменении электронных состояний вблизи *K*-уровня поглощения. Проведено сравнение с результатами EXAFS исследований сплошной пленки Ge, синтезированной на гладкой поверхности непористого Al₂O₃.

Ключевые слова:

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что германий как материал полупроводниковой техники давно и систематически изучен, его наноструктурное состояние представляет большой интерес со стороны исследователей. Например, сравнительно недавно методом осаждения из паровой фазы были получены нанокристаллические включения германия в аморфной матрице материала [1, 2]. Также представляют интерес наноразмерные включения в диэлектрических матрицах, таких как SiO₂, которые являются смесью аморфной и кристаллической структурных состояний [3]. Следует отметить, что все наноструктуры, полученные указанными выше исследователями, имеют неупорядоченное расположение в матрицах, что существенно ограничивает возможности их практического применения в устройствах нанoeлектроники. Кроме того, анализ литературы показал, что работ, посвященных получению и исследованиям упорядоченных нитевидных наноразмерных структур германия, не существует.

В связи с этим, в данной работе предлагается перспективный как с физической, так и с химической точки зрения метод получения упорядоченных массивов нитевидных наноструктур германия. Он основан на заполнении полупроводником наноразмерных упорядоченно расположенных пор анодированного оксида алюминия (ААО — аббревиатура от anodic aluminum oxide) с помощью термического напыления. Структуру таких пленок можно представить в виде

* E-mail: lasas@fti.udm.ru, kriven@mail.ru

гексагональной упаковки цилиндрических пор, расположенных строго перпендикулярно плоскости пленки. Уникальная пористая структура, параметры которой, такие как диаметр (от 3 до 160 нм), длина (от 0,1 до 10 мкм) и расстояние между соседними порами (от 3 до 300 нм) можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать высокоупорядоченные пленки пористого Al_2O_3 в качестве темплатирующего материала для синтеза упорядоченных массивов наноструктур с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией [4—9]. Кроме описанных выше массивов нитевидных наноструктур, были получены в том же цикле напыления пленки на гладкой подложке поликора, которые использовали в качестве тестовых объектов, а также массивы нанонитей в матрице, отожженные при 450 °С на воздухе и аргоновой атмосфере. Образцы были исследованы методами СЭМ и EXAFS, а также получены данные об изменении электронных состояний вблизи K -уровня поглощения, полученные методом XANES спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ

Получение образцов. Пленки оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор синтезировали по методике двухстадийного анодного окисления [10, 11]. В качестве исходного материала использовали алюминиевую пластину толщиной 0,5 мм (Goodfellow, 99,999 %). С целью увеличения размера кристаллитов алюминия и достижения лучшей упорядоченности пор алюминиевые подложки были отожжены на воздухе в течение 10 ч при 500 °С в муфельной печи, а затем отполированы до зеркального блеска алмазной пастой. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 ($V = 0—299$ В, $I = 0—299$ мА). Вспомогательным электродом служила проволока Pt. Электролит, температуру которого поддерживали в диапазоне от 2 до 4 °С, во время процесса анодизации прокачивали через ячейку перистальтическим насосом.

Затем образовавшуюся на поверхности алюминия оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при 70 °С. В результате были получены Al подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях в течение 24 ч. Для отделения пленки от алюминиевой подложки Al селективно растворяли в 10%-м растворе Br_2 в CH_3OH . Затем пленки промывали метанолом и высушивали на воздухе. Удаление барьерного слоя осуществляли травлением пленки в 5%-м растворе H_3PO_4 при 60 °С в течение 5 мин.

Германий напыляли на пористую поверхность ААО методом резистивного испарения поликристаллического материала из испарителя типа лодочка в условиях высокого (10^{-5} Па) вакуума [12]. Одновременно, для использования в качестве тестового объекта проводили напыление пленок Ge на гладкую поверхность поликора. Для дальнейших исследований методом СЭМ матрицу оксида алюминия стравливали в 5%-м растворе H_3PO_4 , для EXAFS и XANES исследований использовали исходные образцы, часть которых также отжигали при 450 °С на воздухе и в атмосфере аргона.

СЭМ исследования. Изображения поверхности образца, синтезированного напылением на матрицу ААО, получено на сканирующем электронном микроскопе Supra 50 VP (LEO), оснащенный системой рентгеновского микроанализа Oxford INCA Energy+.

EXAFS и XANES исследования. Локальную атомную структуру пленок изучали методом протяженных тонких структур спектров рентгеновского поглощения (EXAFS спектроскопия) в режиме выхода флуоресценции в Сибирском центре синхротронного излучения, Новосибирск. В качестве источника рентгеновского излучения использовали ускорительное кольцо ВЭПП-3 с энергией электронного пучка 2 ГэВ при среднем токе 80 мА. Также исследования проводили на станции EXAFS спектроскопии Курчатовского центра синхротронного излучения как в режиме выхода флуоресценции, так и на просвет. Для монохроматизации излучения использовали кристалл Si(111). Спектры EXAFS были получены на K -крае поглощения Ge ($E_K = 11\,103$ эВ), диапазон сканирования по энергии 10880—12000 эВ, шаг — ~1,5 эВ, спектры XANES — в диапазоне сканирования по энергии 11050—11250 эВ и шагом ~0,5 эВ.

Предварительная обработка спектров EXAFS проводили по стандартной методике [13, 14]. Корреляционные функции и их параметры (длины химических связей и координационные числа для первой координационной сферы, а у кристаллических и отожженных образцов — для трех координационных сфер) были рассчитаны из нормированных осциллирующих частей $\chi(k)$, используя метод Фурье-подгонки в интервале в k -пространстве от 3,5 до 14,5 $\text{\AA}^{-1}$ с применением программы Viper [15]. Анализ полученных функций позволил получить длины химических связей и координационные числа для первой координационной сферы, а у отожженных образцов — для трех координационных сфер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. представлены СЭМ-изображения отдельных нитевидных наноструктур (а) и массива упорядоченно-расположенных нитей германия (б). Видно, что нити диаметром около 200 нм и длиной до 1 мкм имеют пространственную периодичность около 250 нм. Расположение нитей и их диаметр аналогичны диаметру и расположению каналов в пленках ААО, что указывает на репликацию германием структуры темплата. При этом длина нитевидных наноструктур практически одинакова, но, как показали исследования сколов, поры матрицы заполнены материалом неполностью. Это может быть связано с высокой адгезией германия к материалу матрицы, в порах кластеры германия прилипают к стенкам, не долетая до подложки, на которую закреплена матрица, и заполняя поры. Следует заметить, что сами нити состоят из более мелких частиц.

На рис. 2 представлены нормированные осциллирующие части спектров поглощения на K -крае Ge в виде $k^3\chi(k)$ (А) и их Фурье-образы для германия (Б), полученного методом термического напыления в порах матрицы (з) и на гладкой поверхности Al_2O_3 (д), а также массивов нанонитей в матрице, отожженные при 450 °С на воздухе (е) и аргоновой атмосфере (в). Для сравнения приведены данные модельных расчетов с помощью программы FEFF-8 [16] (а) и для порошка Ge (б). В результате проведения процедуры Фурье-подгонки были рассчитаны межатомные расстояния и координационные числа для трех (где это было возможно) координационных сфер локального атомного окружения атомов Ge. Результаты сведены в таблицу.

Из рисунков и данных таблицы видно, что исходные образцы нитевидных наноструктур в матрице, а также пленки на гладкой поверхности поликора аморфные. Отжиг при 450 °С в атмосфере аргона приводит к образованию кристаллической структуры, а отжиг при той же температуре на воздухе — полному окислению германия, что является результатом высокой реакционной способности низкоразмерных структур. Значительное уменьшение величин координационных чисел во второй и третьей сфер у отожженного массива наноструктур связано, прежде всего, с тем, что его интегральная плотность по сравнению со сплошной пленкой существенно меньше из-за наличия пустого (на самом деле заполненного оксидом алюминия) пространства. Это требует при обработке спектров проводить их коррекцию по толщине [17].

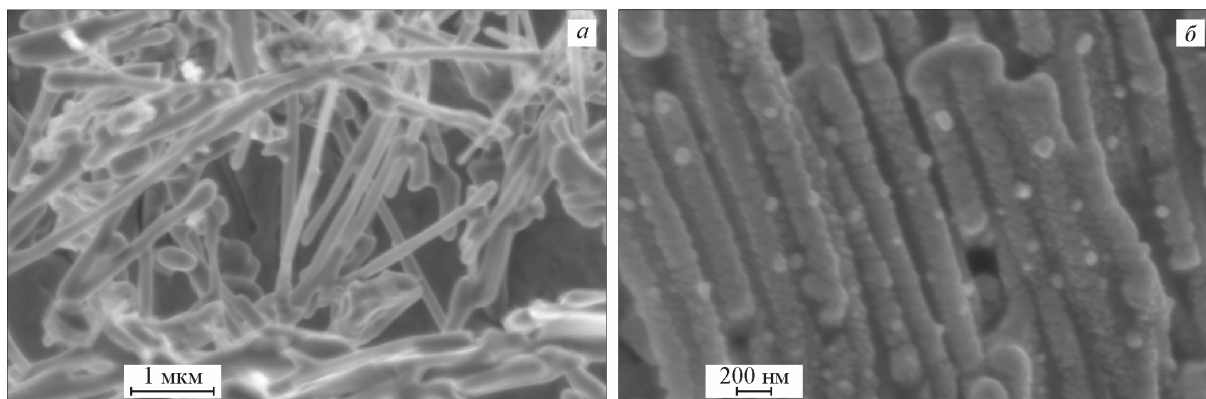


Рис. 1. СЭМ-изображения отдельных (а) и массива нанонитей (б)

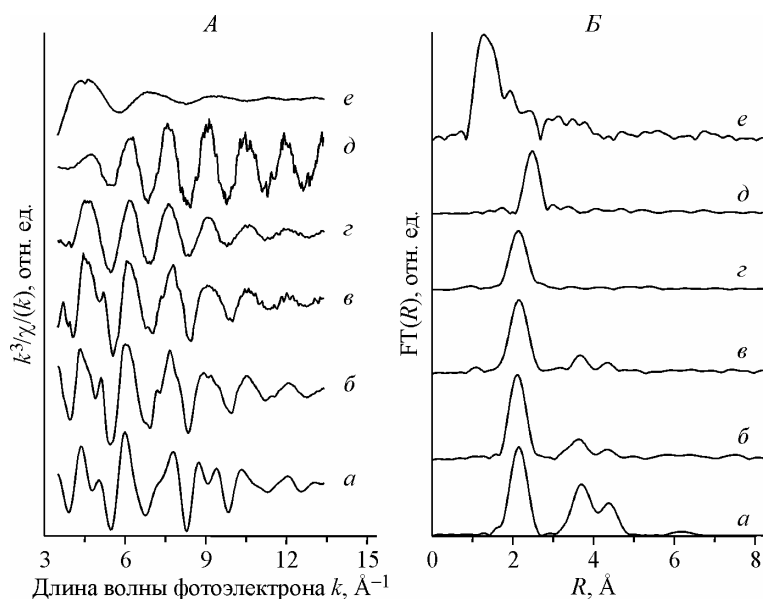


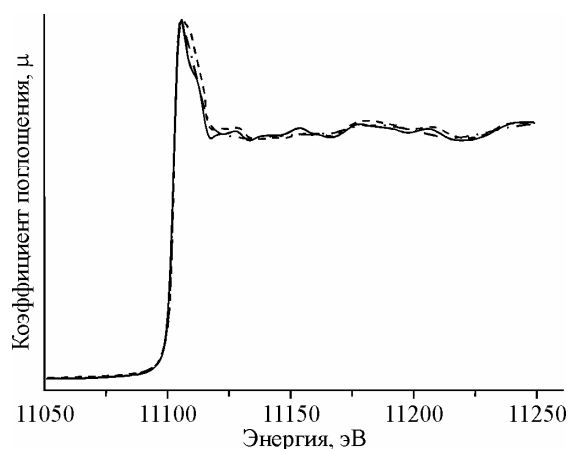
Рис. 2. Нормированные осциллирующие части спектров рентгеновского поглощения на K -крае германия (А) и их Фурье-образы (Б):

a — данные модельных расчетов с помощью программы FEFF-8, $б$ — образец в виде порошка, $в$ — массив нанонитей германия, отожженный при 450 °С в аргоновой атмосфере, $г$ — исходный образец массива нанонитей, $д$ — пленка германия на гладкой поверхности поликора, $е$ — массив нанонитей германия, отожженный при 450 °С на воздухе

Параметры локального атомного окружения Ge

Образец	$R_1, \text{\AA}$	N_1	σ_1	$R_2, \text{\AA}$	N_2	σ_2	$R_3, \text{\AA}$	N_3	σ_3
Модель	2,45	4	0,0033	4	12	0,0056	4,69	12	0,0061
Порошок Ge	2,43	4,03	0,0037	3,96	7,69	0,0085	4,66	7,88	0,0114
Исходный массив нанонитей	2,43	3,92	0,0056	—	—	—	—	—	—
Отожженный массив нанонитей	2,42	4,53	0,0052	3,95	3,83	0,0056	4,62	2,25	0,0045
Пленка Ge	2,44	3,45	0,0061	—	—	—	—	—	—

На рис. 3 представлены спектры ближней области спектров рентгеновского поглощения XANES исходного образца массива наноструктур (пунктир), после отжига (штриховая линия) и для порошка германия (сплошная черная линия). Видно, что форма спектра для образца после отжига существенно отличается от формы исходного образца, которая близка к форме спектра порошка германия. Это связано с изменением электронного состояния атомов германия и, как следствие, величины химпотенциала. То есть можно говорить о повышенной реакционной способности по сравнению с аморфными нитями отожженных нитей германия, которые должны окисляться быстрее и при более низкой температуре.



ВЫВОДЫ

Использование пористого оксида алюминия в качестве маски или шаблона перспективно для формирования пространственно-упорядоченных полупроводниковых наноструктур размера, заданного диаметром пор и толщиной маски.

Рис. 3. Спектры рентгеновского поглощения в ближней области K -края Ge (спектры XANES) исходного образца массива наноструктур (пунктир), после отжига (штриховая линия) и для порошка германия (сплошная линия)

Исследования методом электронной микроскопии показали, что поры матрицы заполнены германием неполностью. Это может быть связано с высокой адгезией германия к материалу матрицы, в порах кластеры германия прилипают к стенкам, не долетая до подложки и заполняя поры. Кроме того, как показали исследования методом СЭМ нити состоят из более мелких частиц.

Исследования атомной структуры методом EXAFS спектроскопии показали, что получаемые нитевидные наноструктуры германия находятся в аморфном состоянии. Отжиг на воздухе приводит к резкому окислению германия. При отжиге в инертной атмосфере происходит кристаллизация, при этом повышается химическая активность германия (по данным XANES) в сравнении с тестовым образцом.

Работа выполнена в рамках проектов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН по направлению № 27.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmeister H., Junghanns T. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – **192-193**. – P. 550.
2. Валеев Р.Г., Ветошкин В.М., Сурнин Д.В. // Хи. физика мезоскоп. – 2009. – **11**. – С. 204.
3. Araujo L.L., Kluth P., Azevedo G. de M., Ridgway M.C. // Phys. Rev. B. – 2006. – **74**. – P. 184102.
4. Kurtz E., Shen J., Schmidt M. et al. // Thin Solid Films. – 2000. – **367**. – P. 68.
5. Lee S., Merz J.L., Furdyna J.K. // J. Crystal Growth. – 1998. – **184-185**. – P. 228.
6. Jeong M.-C., Oh B.-Y., Ham M.-H., Myoung J.-M. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **88**. – P. 202105.
7. Bao J., Zimmer M.A., Capasso F. et al. // Nano Lett. – 2006. – **6**. – P. 1719.
8. Hwang D.-K., Kang S.-H., Lim J.-H. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **86**. – P. 222101.
9. Ryu Y.R., Lee T.S., Lubguban J.A. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **87**. – P. 153504.
10. Masuda H., Satoh M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2. – 1996. – **35**. – P. L126.
11. Shingubara S., Okino O., Sayama Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1. – 1997. – **36**. – P. 7791.
12. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // Поверхность. – 2007. – № 1. – С. 41.
13. Кочубей Д.И. EXAFS спектроскопия в катализе. – Новосибирск: Наука, 1992.
14. Klementev K.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – **34**. – P. 209.
15. Klementiev K.V. Code VIPER for Windows (freeware: http://www.desy.de/_klmn/viper.html).
16. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**. – P. 2995.
17. Рязжкин А.В., Валеев Р.Г., Деев А.Н. и др. // Поверхность. – 2003. – № 11. – С. 99.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что поры матрицы заполнены германием неполностью. Это может быть связано с высокой адгезией германия к материалу матрицы, в порах кластеры германия прилипают к стенкам, не долетая до подложки и заполняя поры. Кроме того, как показали исследования методом СЭМ нити состоят из более мелких частиц.

Исследования атомной структуры методом EXAFS спектроскопии показали, что получаемые нитевидные наноструктуры германия находятся в аморфном состоянии. Отжиг на воздухе приводит к резкому окислению германия. При отжиге в инертной атмосфере происходит кристаллизация, при этом повышается химическая активность германия (по данным XANES) в сравнении с тестовым образцом.

Работа выполнена в рамках контракта с Роснаукой № 02.740.11.0543.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hofmeister H., Junghanns T. // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – **192-193**. – P. 550.
2. Валеев Р.Г., Ветюшкин В.М., Сурнин Д.В. // Хи. физика мезоскоп. – 2009. – **11**. – С. 204.
3. Araujo L.L., Kluth P., Azevedo G. de M., Ridgway M.C. // Phys. Rev. B. – 2006. – **74**. – P. 184102.
4. Kurtz E., Shen J., Schmidt M. et al. // Thin Solid Films. – 2000. – **367**. – P. 68.
5. Lee S., Merz J.L., Furdyna J.K. // J. Crystal Growth. – 1998. – **184-185**. – P. 228.
6. Jeong M.-C., Oh B.-Y., Ham M.-H., Myoung J.-M. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **88**. – P. 202105.
7. Bao J., Zimmer M.A., Capasso F. et al. // Nano Lett. – 2006. – **6**. – P. 1719.
8. Hwang D.-K., Kang S.-H., Lim J.-H. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **86**. – P. 222101.
9. Ryu Y.R., Lee T.S., Lubguban J.A. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – **87**. – P. 153504.
10. Masuda H., Satoh M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2. – 1996. – **35**. – P. L126.
11. Shingubara S., Okino O., Sayama Y. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1. – 1997. – **36**. – P. 7791.
12. Валеев Р.Г., Крылов П.Н., Романов Э.А. // Поверхность. – 2007. – № 1. – С. 41.
13. Кочубей Д.И. EXAFS спектроскопия в катализе. – Новосибирск: Наука, 1992.
14. Klementev K.P. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – **34**. – P. 209.
15. Klementiev K.V. Code VIPER for Windows (freeware:<http://www.desy.de/~klmn/viper.html>).
16. Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A. et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – **52**. – P. 2995.
17. Рязькин А.В., Валеев Р.Г., Деев А.Н. и др. // Поверхность. – 2003. – № 11. – С. 99.