

06;12

Получение нанокompозитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии

© В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Б.Л. Агапов,
С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет
E-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2009 г.

Разработана методика осаждения металлов группы железа в пористый кремний. Методами SEM, USXES и XANES исследованы морфология и фазовый состав пористого кремния с гальванически осажденными частицами Fe и Co, а также смеси этих металлов. Установлено, что железо равномерно покрывает поверхность пористого кремния, тогда как кобальт проникает в глубь пор в виде наночастиц. При гальваническом осаждении металлов из раствора смеси их солей кобальт способствует проникновению железа в глубь пор.

PACS: 61.05.cj, 71.20.Nr

Пористый кремний (por-Si) обладает целым рядом уникальных свойств [1,2]. Он характеризуется достаточно яркой фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра, обусловленной как квантово-размерным эффектом, так и наличием слоя дефектного оксида на поверхности пор [3].

Особый интерес представляет формирование магнитных наночастиц на основе ферромагнитных материалов группы железа в диэлектрической матрице, в качестве которой можно использовать por-Si [4]. В работе [5] было установлено, что при помещении por-Si в водные растворы солей железа связи типа Si–H в растворах могут замещаться связями Si–Fe.

Целью данной работы были изучение морфологии нанокompозитов на основе пористого кремния, особенностей заполнения пор частицами кобальта и железа при гальваническом осаждении, а также исследование характера взаимодействия частиц металлов с пористым кремнием.

Por-Si был выращен на пластинах монокристаллического кремния марки КЭФ с удельным сопротивлением $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией (100). Анодное травление проводилось в растворе 40% HF в изопропиловом спирте с добавлением 10% раствора перекиси водорода. Травление происходило в гальваностатическом режиме при плотности тока 15 mA/cm^2 при времени травления 10 min. Толщина пористого слоя полученных образцов составляет 10–11 μm при пористости около 75%.

Осаждение железа и кобальта в пористый слой также производилось в гальваностатическом режиме. При этом кремниевая пластина служила катодом. Плотность тока при осаждении составляла 0.5 mA/cm^2 , время осаждения — 20 min. Осаждение происходило из водного раствора сульфата железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или смеси этих растворов, при подкислении серной кислотой. Все образцы, как свежеполученные, так и с осажденными металлами, демонстрировали достаточно яркую фотолюминесценцию в красной области спектра при облучении импульсным газовым лазером с длиной волны $\lambda = 337 \text{ nm}$.

Размер пор и толщину пористого слоя оценивали по изображениям, полученным методом сканирующей электронной микроскопии SEM (Scanning Electron Microscopy) на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV. Для оценки наличия выделений металлов Fe и Co в порах использовали данные микроанализа. Определение электронного строения и фазового состава слоев исходного por-Si и образцов с осажденными металлами производили методами рентгеновской спектроскопии. Ультратонкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (USXES — Ultrafast X-ray Emission Spectroscopy) исследуемых образцов была выполнена на рентгеновском спектрометре-монокроматоре PCM-500 при возбуждении электронным пучком, глубина анализа составляла $\sim 20 \text{ nm}$.

Рентгеновские спектры вблизи L края поглощения кремния (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) были получены на канале RGBL синхротрона BESSY II, г. Берлин и на канале Mark V синхротрона SRC, г. Стоутон, США. Глубина анализа при получении указанных спектров составляла $\sim 5 \text{ nm}$.

Анализ изображений скола и поверхности образцов исходного пористого кремния показал, что толщина пористого слоя составляет $\sim 11 \mu\text{m}$ и поры направлены преимущественно перпендикулярно поверхности образца. На поверхности исходного образца пористого кремния наблюдаются многочисленные выходы пор, равномерно покрывающие всю поверхность (рис. 1).

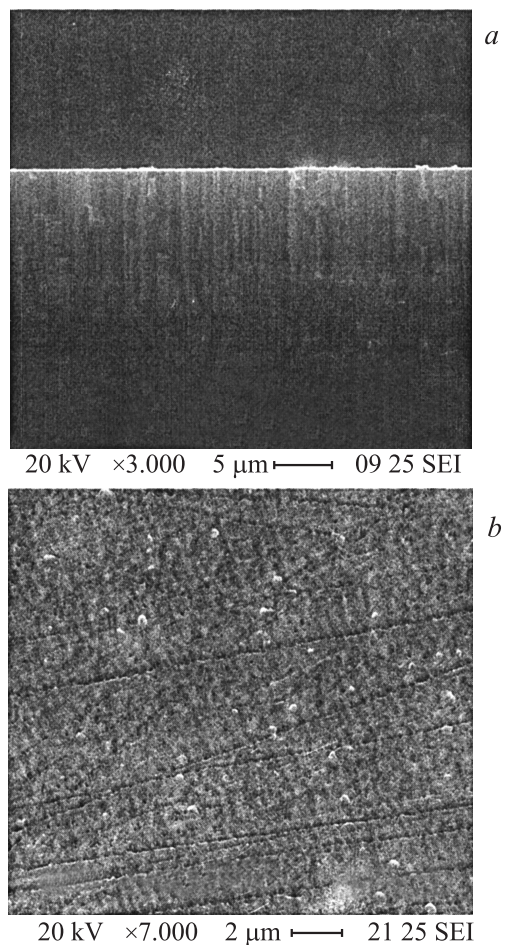


Рис. 1. Изображения пористого кремния с осажденными Fe и Co (0.3/0.7) в растровом электронном микроскопе: *a* — скл, *b* — поверхность.

При осаждении железа поры становятся менее выраженными. Поверхность образца представляет собой слой со слабо выраженным рельефом. В отличие от железа кобальт заполняет поры, не оказывая существенного влияния на их морфологию. Однако в глубине пор он

осаждается преимущественно в виде отдельных наногранул. Поэтому поверхность пористого кремния с осажденным Со характеризуется более выраженным рельефом, чем в случае осаждения Fe [6].

Рентгеновские эмиссионные спектры и спектры поглощения были получены с участием остовных $L_{2,3}$ -уровней кремния. В соответствии с дипольными правилами отбора рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры (рис. 2) отражают распределение $(3s + 3d)$ состояний кремния в валентной зоне исследуемого материала. Анализ состава поверхности образцов из рентгеновских спектров образцов проводится посредством их сравнения со спектрами эталонных материалов [7].

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры пористого слоя, приведенные на рис. 2, получены при энергии возбуждающих электронов 1.5 keV, что соответствует глубине анализа 20 nm. Энергия по шкале абсцисс на рис. 2 и 3 отложена относительно остовного Si $L_{2,3}$ -уровня. Сопоставление спектров пористого кремния, а также por-Si с осажденными частицами Fe, Со и их смесями показывает, что форма эмиссионных рентгеновских полос в образцах отличается друг от друга. Для определения возможных изменений в составе при формировании пористого слоя на поверхности кремния и последующем осаждении Fe, Со и их смеси была использована программа „фазового“ анализа образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам [8]. Анализ полученных данных показывает, что поверхностные слои пористого кремния (20–60 nm) содержат оксиды SiO_x и SiO_2 , аморфный кремний α -Si и нанокристаллический кремний (nc -Si). При осаждении железа и кобальта в пористый кремний эти металлы по-разному взаимодействуют с пористым слоем.

Осаждение железа приводит к заметному уменьшению содержания оксидной фазы кремния SiO_2 по отношению к содержанию аморфного и нанокристаллического кремния, а также к появлению силицида железа FeSi (~ 10 mol.%).

При осаждении кобальта отмечается небольшое возрастание степени окисления por-Si. Различное влияние Fe и Со на фазовый состав нанокompозита можно объяснить тем, что железо является более химически активным элементом, чем кобальт. Оно активно участвует в образовании поверхностных фаз, заменяя связи Si–H на связи типа Fe–Si. Действительно, данные растровой электронной микроскопии показывают, что железо в меньшей степени проникает в поры по сравнению с кобальтом. Эти результаты вполне согласуются

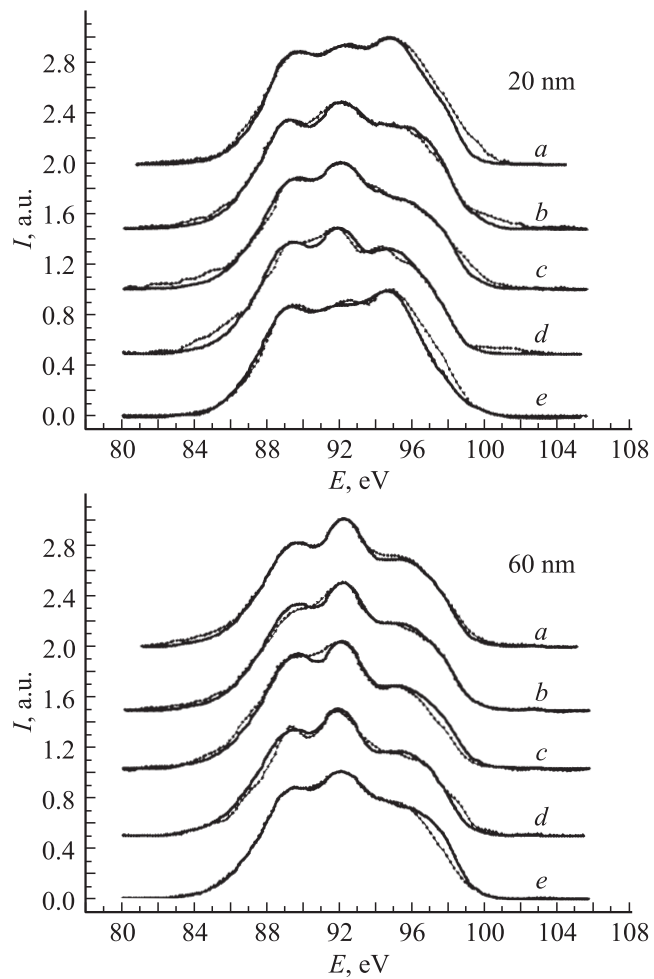


Рис. 2. Si $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные спектры нанокompозитов пор-Si с Fe и Co. Глубина анализа 20 nm (слева) и 60 nm (справа); *a* — исходный пор-Si, *b* — пор-Si:Fe, *c* — пор-Si:Co/Fe (0.3/0.7), *d* — пор-Si:Co/Fe (0.7/0.3), *e* — пор-Si:Co.

с работой [5]. Кроме того, железо способно взаимодействовать с OH-группами на поверхности пор, что приводит к снижению доли окисленного кремния в порах. В свою очередь, кобальт проникает

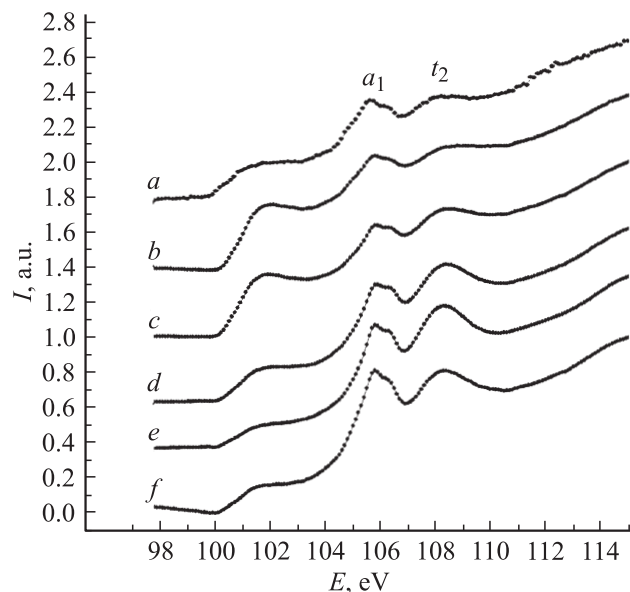


Рис. 3. Рентгеновские Si $L_{2,3}$ -спектры поглощения (XANES) нанокомпозитов por-Si с Fe и Co: *a* — исходный por-Si, *b* — por-Si:Fe, *c* — por-Si:Co/Fe (0.3/0.7), *d* — por-Si:Co/Fe (0.5/0.5), *e* — por-Si:Co/Fe (0.7/0.3), *f* — por-Si:Co.

в глубь пор [6], образуя в них частицы нанометровых размеров и оказывая значительное влияние на окисление кремния. Однако при этом, как и в случае железа, кобальт взаимодействует с кремнием, образуя соединение CoSi_2 ($\sim 10 \text{ mol.}\%$). Сравнительный анализ данных USXES на глубине 20 и 60 nm показывает, что при осаждении металлов кобальт способствует проникновению железа в глубь пор, причем и Co, и Fe образуют связи типа металл–кремний.

Рассмотрим XANES Si $L_{2,3}$ -спектры рентгеновского поглощения для исследованных образцов (рис. 3). Как и в случае рентгеновской эмиссии, анализ спектров поглощения производился посредством их сравнения со спектрами эталонных соединений [7]. Анализ спектров показывает, что в исходном por-Si наблюдается край в области энергий 100 eV, который не имеет выраженной тонкой структуры кристаллического и даже аморфного кремния и к тому же является более пологим. Это

свидетельствует о полном разупорядочении поверхностного слоя нанокристаллов, учитывая глубину информативного слоя ~ 5 nm метода XANES и наличие оксидного слоя на самой поверхности por-Si.

Максимумы Si $L_{2,3}$ -спектра поглощения por-Si с энергией 106 и 108.5–110 eV характерны для связей кремний–кислород (σ -орбитали a_1 и t_2) поверхностного оксида. Их форма и соотношение интенсивностей a_1/t_2 указывают на существенное искажение связей Si–O в кремний-кислородном тетраэдре. Кроме того, спектральный дублет с расстоянием около 0.6 eV, характерный для диоксида SiO₂, обусловленный спин-дублетным расщеплением Si $L_{2,3}$ -уровня, смещается на ~ 0.3 eV в сторону меньших энергий. Мы связываем эти изменения с формированием дефектного оксида кремния SiO_x на поверхности пор, происходящим под воздействием атмосферного кислорода и паров воды, что согласуется с [3].

При осаждении железа край поглощения кремния в области 100 eV наблюдается достаточно отчетливо, а тонкая структура спектра, отвечающая краю поглощения оксида кремния, становится менее выраженной по сравнению с исходным por-Si. Осаждение Co, напротив, сопровождается резким увеличением контрастности спектра в этой области, в то время как край, отвечающий поглощению Si, становится менее интенсивным. Положение основных максимумов в спектре образца с осажденным Co близко к их энергиям спектра эталонного SiO₂. Это означает, что при осаждении кобальта большая доля дефектного оксида кремния переходит в нормальный диоксид SiO₂. При осаждении смесей металлов в por-Si относительная интенсивность края поглощения Si зависит от соотношения концентраций Fe и Co в растворе, приближаясь по интенсивности к Si $L_{2,3}$ -краю, полученному при осаждении того или иного металла. Аналогично ведет себя тонкая структура Si $L_{2,3}$ -края оксида SiO_x. При осаждении металлов железа и кобальта из смеси их солей на спектрах XANES в области 103–108 eV происходит возрастание пиков поглощения SiO_x с уменьшением концентрации железа в растворе. Данный факт можно объяснить не только общим уменьшением доли оксидов железа на поверхности пористого слоя, но и вовлечением ионов железа кобальтом в глубь пор, согласно нашим данным USXES и результатам [9].

Таким образом, в результате работы получены нанокompозиты различного состава на основе пористого кремния, содержащие 3d-металлы. Установлено, что при электрохимическом осаждении Fe в пористый

кремний железо практически сплошным слоем покрывает поверхность пористого слоя, тогда как кобальт проникает преимущественно в глубь пор.

Высокая химическая активность железа приводит не только к образованию окислов железа на поверхности пористого слоя, но и к формированию соединений железа с кремнием. Осаждение кобальта сопровождается образованием „нормального“ оксида кремния SiO_2 в поверхностных слоях por-Si . При гальваническом соосаждении металлов кобальт способствует проникновению железа в глубь пор.

Авторы работы выражают благодарность директору и администрации синхротрона BESSY II, а также координаторам Российско-Германского канала синхротрона. Часть этой работы выполнена на Synchrotron Radiation Center, University of Wisconsin-Madison, которая поддерживалась National Science Foundation under award No. DMR-0537588.

Список литературы

- [1] *Кашкаров П.К.* // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 102.
- [2] *Foll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G.* // Mater Science & Engineering. 2002. V. 39. P. 93.
- [3] *Delerue C., Allan G., Lannoo M.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 15. P. 11024.
- [4] *Verbeeck J., Lebedev O.I., Van Tendeloo G.* et al. // J. Electrochemical Society. 2003. V. 150. N 10. P. E468.
- [5] *Gallego J.M., Garsia J.M., Alvarez J., Miranda R.* // Phys. Rev. 1992. V. B. 46. P. 13339.
- [6] *Кашкаров В.М., Леньшин А.С., Попов А.Е.* и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 484–490.
- [7] *Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М.* и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 2. С. 335.
- [8] *Мануковский Э.Ю.* Дис. на соис. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГУ, 2000.
- [9] *Derrien J., De Crescenzi M., Chainet E., D'Anterrosches C., Pirri C., G. Gewinner G., Peruchetti J.C.* // Phys. Rev. 1987. V. B. 36. P. 6681.