

УДК 542.973: 542.92: 546.28

М.Н.Дорошенко, Л.И.Железнова, Е.А.Мазуренко**RF PE МОСVD-СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Проведен RF PE МОСVD-синтез германиевых наночастиц (ГНЧ) с использованием β -дикетонатных комплексов германия(IV) как прекурсоров и различных типов каталитически активированных подложек. Установлено, что оптимальной температурой синтеза наночастиц является значение 120 °С, что на 200—330 °С меньше, чем при обычном CVD-синтезе аналогичных наноструктур. Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) изучены морфологические свойства ГНЧ. Показано, что в зависимости от типов подложек размеры наночастиц находятся в интервале от 10 до 800 нм.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время к наночастицам Si и Ge проявляется повышенный интерес исследователей. Одна из причин этого заключается в возможности их интеграции с традиционными кремниевыми транзисторами. Наночастицы являются нуль-размерными материалами, поэтому их электронная структура может трансформироваться с переходом от не прямой к прямой ширине запрещенной зоны (ШЗЗ), которая способна легко эмитировать свет. Также ШЗЗ наночастиц возрастает вследствие ограничения квантового эффекта. Внедрение оптоэлектронных устройств в интегрированные цепи открывает возможность для оптической связи между микросхемами с переходом в следующее поколение ультра-масштабных интегрированных цепей.

Известно много методов синтеза наночастиц, таких как термическое испарение [1—3], лазерная абляция [4], молекулярно-лучевая эпитаксия [5], химическое осаждение из газовой фазы [6, 7]. CVD-метод относится к разряду среднетемпературных (400—1100 °С). Нами было предложено использовать разновидность метода химического осаждения в сочетании с низкотемпературной плазмой и легколетучими органико-металлическими прекурсорами (RF PE МОСVD) для снижения температуры синтеза, и, как следствие, уменьшения энергоемкости процесса. В частности, из литературных данных известно, что применение низкотемпературной плазмы пониженного давления ($1 \cdot 10^3$ Па) позволяет снизить энергию активации роста тем-

пературы процесса до 0.76 эВ (в случае обычного CVD-процесса — 1.21 эВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза ГНЧ CVD-методом требуется прекурсор, подложка, наночастички катализатора (зародышеобразователя) и тепло.

Экстракционным методом были синтезированы прекурсоры — β -дикетонатные комплексы германия (IV) — дигидроксо-*бис*-2,4-пентандионат ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{aa})_2$) и дигидроксо-*бис*-1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионат ($\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{hfa})_2$), легколетучие соединения, обладающие пониженными значениями температур сублимации и разложения. В отличие от германа, наиболее часто используемого прекурсора для синтеза ГНЧ, комплексы не токсичны и не подвергаются гидролизу на воздухе. Кроме того, β -дикетонаты обладают более низкими температурами разложения, чем галогениды германия, также известные прекурсоры синтеза наночастиц Ge.

В работе использовали подложки двух типов: нанопористые кремнеземистые матрицы (НПКМ, предварительно синтезированные золь-гель методом) [8], и подложки с гладкой поверхностью — оксидированные полированные пластины из монокристаллического кремния, известные субстраты для синтеза неорганических наноструктур. На завершающей стадии на поверхности подложек, с целью стимулирования роста ГНЧ, проводили наращивание нанокластеров Au или Co_3O_4 , наиболее часто используемых материалов катализаторов (инициаторов) для синтеза неорганических наноструктур.

© М.Н.Дорошенко, Л.И.Железнова, Е.А.Мазуренко, 2012

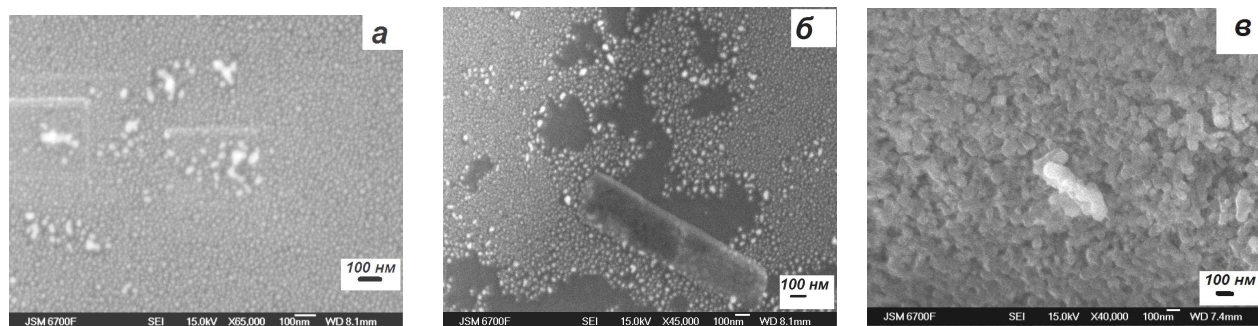


Рис. 1. SEM-снимки ГНЧ: *a* — на поверхности Si-SiO₂-Au, средний диаметр частиц 30–70, *б* — 10–20 нм; *в* — на поверхности SiO₂-Co₃O₄, диаметр НЧ 150–800 нм. Масштабная метка — 100 нм (увеличение составляет 65·10³ (*a*), 45·10³ (*б*), 15·10³ (*в*)).

Аппаратное осуществление процесса синтеза производили с помощью установки Плазма 600Т (частота 13.56 МГц, мощность 600 Вт), модернизированной для нужд CVD-процесса. Для этой цели был изготовлен и установлен резистивно-нагреваемый испаритель на входе в камеру, а также размещен нагреватель и распылитель внутри ее. Температуру в испарителе и на поверхности нагревателя фиксировали с помощью термопар и регулировали, изменяя напряжение соответствующих лабораторных автотрансформаторов. Вакуум в камере создавали с помощью вакуумного насоса и фиксировали с помощью милливольтметра.

В кварцевую камеру на резистивный нагреватель помещали подложку SiO₂-Co₃O₄ или Si-SiO₂-Au. Создавали вакуум (10³ Па) и подавали газ-носитель Ar для удаления воздуха (скорость потока 50 см³/мин). Далее нагревали подложку до температуры формирования ГНЧ (120 °С) и подавали предварительно нагретый до температуры сублимации (95–105 °С) прекурсор (Ge(OH)₂(aa)₂ либо Ge(OH)₂(hfa)₂). После этого осуществляли зажигание низкотемпературного ВЧ плазменного разряда. Процесс синтеза длился 10 мин. При разложении газа-прекурсора на поверхности темплата образовывались наночастицы Ge различной морфологии. На заключительной стадии образцы охлаждали до комнатной температуры и удаляли из реакционной камеры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов использовали методы сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энерго-дисперсионной рентгеноструктурной спектроскопии (EDX).

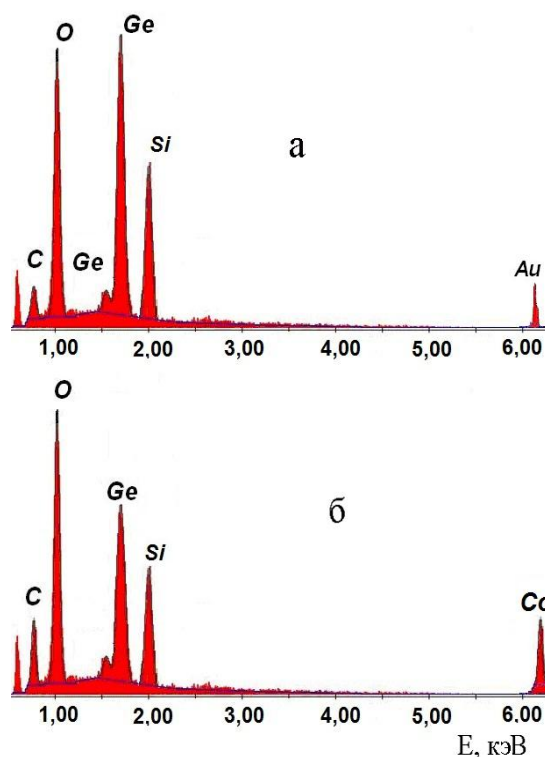


Рис. 2. Диаграмма элементного состава (EDX-метод) ГНЧ: *a* — Si-SiO₂-Au ; *б* — SiO₂-Co₃O₄.

На рис. 1, *a, б* представлены SEM-изображения множества наночастиц германия на поверхности подложки на основе Si-SiO₂-Au. Средний размер частиц составляет 10–50 нм. На рис. 1, *в* приведено SEM-изображение ГНЧ на поверхности субстрата SiO₂-Co₃O₄. Частицы Ge имеют продолговатую форму и основные размеры 150–800 нм. Это может свидетельствовать о том, что подобранные условия синтеза

попали на границу оптимума формирования структур между нано- и субмикронной областью.

На EDX-диаграмме (рис. 2) отмечены пики со значениями интенсивностей, соответствующих элементам Ge, Al, Si, Co, O и C.

В таблице приведен элементный состав фрагментов образцов ГНЧ, выращенных на каталитически активированных подложках (КАП) Si-SiO₂-Au и SiO₂-Co₃O₄. Представлены атомарные соотношения элементов, подтверждающие присутствие германия в образцах.

Элементный состав фрагментов образцов Si-SiO₂-Au и SiO₂-Co₃O₄ с наночастицами Ge

КАП	Содержание элементов, % ат.					
	C	O	Si	Ge	Co	Au
Si-SiO ₂ -Au	3.41	47.85	15.65	25.76	—	7.33
SiO ₂ -Co ₃ O ₄	7.41	44.20	13.23	24.60	10.56	—

ВЫВОДЫ. Таким образом, использование каталитически активированных подложек позволяет синтезировать наночастицы германия различной величины в пределах от 10 до 800 нм. EDX-метод показал наличие германия в основе синтезированных наноструктур.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что на тип конечной наноструктуры ключевое влияние оказала, с одной стороны, температура синтеза, а с другой — тип подложки и наличие катализатора. Оптимальной температурой синтеза для всех наноструктур германия оказалось значение 120 °С. При 150 °С только в некоторых случаях наблюдалось формирование микрочастиц германия, а при 180 °С не было отмечено каких-либо образований вообще.

Выбор источника германия (в комплексе с участием низкотемпературной плазмы) существенно повлиял на температуру синтеза в сторо-

ну ее снижения до 120 °С, тогда как обычный CVD-процесс протекает при 500—900 °С.

РЕЗЮМЕ. Проведено RF PE MOCVD-синтез германиевых наночастиц (ГНЧ) с использованием β-дикетонатных комплексов германия(IV) как прекурсоров та різних типів каталітично-активованих підкладок. Встановлено, що оптимальною температурою синтезу наночастинок є значення 120 °С, що на 200—330 °С менше, ніж при звичайному CVD-синтезі аналогічних наноструктур. Методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) вивчено морфологічні властивості ГНЧ. Показано, що залежно від типів підкладок розміри наночастинок знаходяться в інтервалі від 10 до 800 нм.

SUMMARY. RF PE MOCVD-synthesis of germanium nanoparticles (GeNPs) has been using β-diketonate complexes of germanium (IV) as precursors and different types of catalytically-activated substrates. Found that the optimum temperature synthesis of nanoparticles is 120 °C, which is 200—330 °C lower than the usual CVD-synthesis of similar nanostructures. Scanning electron microscopy (SEM) studied the morphological properties of the GeNPs. It is shown that the size of the nanoparticles is found in the range from 10 to 800 nm depending on the type of substrate.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawamura Y., Takagi M., Akai M. // Mater. Sci. Eng. -1998. -**98**. -P. 449—452.
2. Siega R.W. // Ibid. -1993. -**A 168**. -P. 189—197.
3. Liao Y.C., Lin S.-Y., Lee S.-C. et. al. // Appl. Phys. Lett. -2000. -**77**. -P. 4328—4332.
4. Mandich N.L., Bondybey V.E., Reents W.D. et. al. // Chem. Phys. -1987. -**86**. -P. 4245—4257.
5. Gaffet E., Harmelin M., Less J. // Common Met. -1990. -**157**. -P. 201—222.
6. He Y., Liu H., Yu N., Yu X.M. // Nanostruct. Mater. -1996. -**7**. -P. 769—775.
7. He Y., Yin C., Cheng G. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**75**. -P. 797—784.
8. Дорошенко М.Н., Набока А.В., Мазуренко Е.А., Огенько В.М. // Укр. хим. журн. -2011. -№ 7-8. -С. 94—99.