

УДК 621.389

ПЕРСПЕКТИВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Н.В. ГАПОНЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 23 марта 2019

Аннотация. Обобщены результаты синтеза и исследования пленочных структур, полученных золь-гель методом в БГУИР. Обсуждаются закономерности синтеза и оптические свойства легированных лантаноидами ксерогелей в матрицах с макро- и мезопористым кремнием, пористым анодным оксидом алюминия и синтетическими опалами. Обсуждаются возможности применения пленок ксерогелей для структур нанопластики и микроэлектроники на основе результатов кандидатских диссертаций, защищенных при выполнении проектов НИЛ 4.5 «Нанопластика» БГУИР.

Ключевые слова: золь-гель, нанопластика, микроэлектроника, люминесценция.

Abstract. The results of synthesis and investigation of the film structures, prepared with the sol-gel method in BSUIR, are summarized. The peculiarities of synthesis and optical properties xerogels doped with lanthanides in matrices with macro- and mesoporous silicon, porous anodic alumina and synthetic opals are discussed. The possibilities of application the xerogel films for the structures of nanophotonics and microelectronics on the basis of results of PhD theses, defended within the projects of laboratory 4.5 «Nanophotonics» at BSUIR are discussed.

Keywords: sol-gel, nanophotonics, microelectronics, luminescence.

Doklady BGUIR. 2019, Vol. 121, No. 3, pp. 37-41

Sol-gel technology prospects for nanophotonics and microelectronics

N.V. Gaponenko

Многие материалы и пленочные структуры могут быть получены золь-гель методом. Золь – дисперсия коллоидных частиц размером от 1 до 100 нм в жидкости [1]. Золь состоит из прекурсора, растворителя и других компонентов, например, кислоты и воды. Гель – продукт поликонденсации золя. Пленка геля может быть получена нанесением золя методом центрифугирования или погружения. При термообработке гель превращается в твердотельный материал – ксерогель. Если в золь ввести компоненты нужных химических элементов, эти элементы будут входить в состав ксерогеля. Золь-гель методом формируются источники диффузии акцепторных и донорных примесей в кремний и полупроводниковые соединения A^3B^5 [2]. Диффузионное легирование происходит при высоких температурах, после чего пленка может быть удалена. Метод погружения привлекателен для формирования покрытий на изделиях большой площади, например, окнах, так как для этого не требуется вакуумная камера и контроль атмосферы, а нанесение золя, как и при центрифугировании, может осуществляться на воздухе. Для получения одинаковых пленок в течение длительного времени важно, чтобы золь сохранял стабильность, не изменяя вязкости.

Золь-гель метод привлекателен для экспериментатора своей гибкостью. Этим методом формируют многослойные покрытия, отличающиеся показателем преломления за счет выбора прекурсора. Например, пленка оксида кремния с показателем преломления 1,45 формируется из золя на основе тетраэтоксисилана, пленка оксида титана с показателем преломления более двух – из золя на основе тетраэтоксититана. С увеличением температуры термообработки пленки ксерогелей переходят из аморфной фазы в кристаллическую, и их показатель

преломления увеличивается (оксид титана, титанат стронция, титанат бария и др.), или сохраняются рентгеноаморфными (оксид кремния). Введение в состав золя растворимых компонентов лантаноидов обеспечивает их присутствие в ксерогеле с контролируемым соотношением катионов [3–6]. Трехвалентные лантаноиды, как и при ионной имплантации в полупроводники и диэлектрики, демонстрируют люминесценцию лантаноидов, обеспеченную переходами между термами 4f-электронов. Концентрации лантаноидов одного или нескольких типов в ксерогеле задаются на стадии приготовления золя. Таким образом, золь-гель метод дает возможность изучать ион-ионное взаимодействие примесей (кросс-релаксацию, апконверсию) в пленках и порошках, избегая изготовления мишеней сложного состава, как для магнетронного распыления, не требуя ускорителей и вакуума, как при ионной имплантации [7]. Температура синтеза твердотельных композитов золь-гель методом, как правило, не превышает 1000 °С.

Используя различные методы диагностики, нами было показано, что золи проникают вглубь матриц с порами порядка 50 нм – пористый кремний, пористый анодный оксид алюминия и синтетические опалы, что дает возможность формировать структуры ксерогель/пористая матрица толщиной несколько десятков микрон [3–6]. Проникновение в каналы мезопор пористого анодного оксида алюминия ксерогеля, легированного эрбием или тербием, контролировалось методом масс-спектрометрии вторичных ионов и просвечивающей электронной микроскопией. На глубине до 30 мкм от поверхности образца наблюдался ксерогель [8–11]. Интенсивность люминесценции тербия в структуре ксерогель/пористый анодный оксид алюминия и ксерогель/пористый кремний выше, чем после ионной имплантации [12, 13]. Наиболее интенсивная люминесценция лантаноидов в ксерогелях в пористом анодном оксиде алюминия наблюдается вдоль каналов пор, что связано с перераспределением плотности фотонных состояний матрицей ПАОА, о чем свидетельствует вытягивание вдоль каналов пор индикатрис люминесценции и рассеяния [14]. Энергия излучения фокусируется в узком телесном угле, что перспективно для дисплейных технологий и преобразователей излучения.

Золь-гель синтез материалов, легированных лантаноидами, в порах синтетических опалов обеспечивает формирование твердотельных структур – трехмерных фотонных кристаллов, для которых характеристики люминесценции интенсивно исследуются в условиях подавления спонтанного испускания [15, 16]. Одномерные фотонные кристаллы – пленочные структуры, для которых показатель преломления изменяется в одном направлении, также формируются золь-гель методом с возможностью легирования лантаноидами определенных слоев структуры, например, полуволновой слой микрорезонатора. Примеры таких структур представлены на рис. 1. [17].

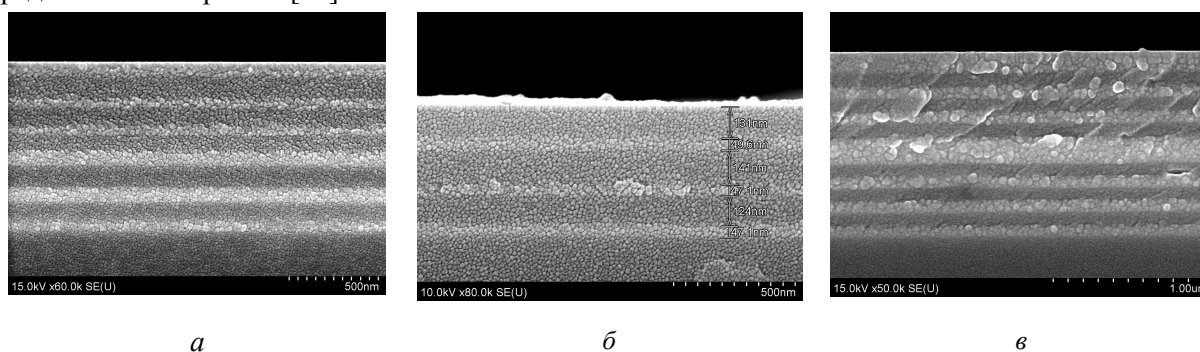


Рис. 1. РЭМ-изображения структур: *a* – полученных погружением; *б, в* – полученных центрифугированием из пленок ксерогелей BaTiO₃/SiO₂ с изменяющимся показателем преломления в направлении вдоль нормали к поверхности

Структуры рентгеноаморфны и имеют полосу непрозрачности (фотонную запрещенную зону) в области 600–700 нм, которая смещается в коротковолновую область с увеличением температуры обработки и в длинноволновую область с увеличением толщины слоев BaTiO₃ и SiO₂ – рис. 2.

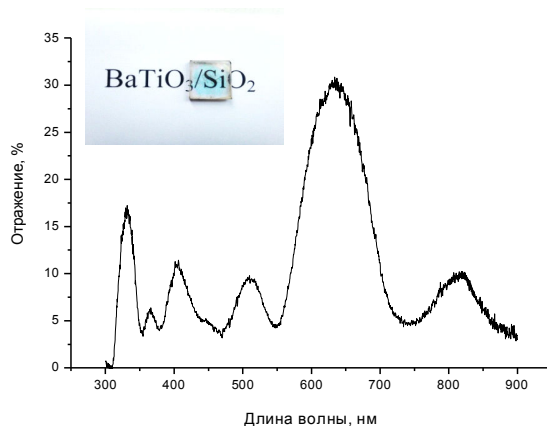


Рис. 2. Спектр отражения одномерного фотонного кристалла $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ и внешний вид образца

Введение в золи трехвалентных лантаноидов обеспечивает фильтрам дополнительную функцию – люминесценцию в широком оптическом диапазоне, что показано в работах аспирантов и магистрантов БГУИР П.А. Холова и Ю.Д. Корниловой.

С использованием золь-гель синтеза титаната стронция сформированы структуры $\text{Si}/\text{TiO}_x/\text{Pt}/\text{SrTiO}_3/\text{Ni}$, для которых наблюдаются два состояния с сопротивлением, отличающимся на три порядка величины для диапазона частот от 10 кГц до 2 МГц. При этом с увеличением толщины пленки от 250 до 430 нм величина сопротивления изменяется от 2 до 9 Ом для низкоомного состояния и от 40 до 750 кОм для высокоомного состояния для частоты 10 кГц. Обнаруженные резистивные свойства пленок титаната стронция перспективны для мемристорных элементов [18, 19]. Конденсаторные структуры, изготовленные на основе многослойных пленок титаната стронция толщиной 250–430 нм, сформированных золь-гель методом на кремнии с нижним электродом из платины и верхним электродом из никеля, характеризуются диэлектрической проницаемостью 150–190 и тангенсом угла диэлектрических потерь 0,06–0,1 соответственно для частоты 1 МГц. Характеристики конденсаторов, полученных золь-гель методом, сравнимы со структурами на титанате стронция, синтезированными магнетронным распылением [20]. Работы в области микроэлектроники ведутся в тесном сотрудничестве с ОАО «Интеграл» – управляющей компанией холдинга «Интеграл». Планируется исследование электрофизических свойств структур сегнетоэлектриков, разделенных тонкими пленками диэлектриков.

Развитие золь-гель технологии в НИЛ 4.5 БГУИР отражают также показатели подготовки кадров высшей квалификации. За последние 4 года под руководством Н.В. Гапоненко защищены 3 кандидатские диссертации: А.М. Ашариф [21], Х. Сохраби Анараки [22], Л.С. Хорошко [23]; ранее защищены кандидатские диссертации О.В. Сергеевым (2001 г.), И.С. Молчаном (2003 г.), Т.В. Ким (2010 г.).

Продолжается международное сотрудничество. Выполнены международные проекты – ИНТАС, МНТЦ. Продвижение технологии интерференционных фильтров золь-гель методом достигнуто благодаря выполнению белорусско-индийского проекта ГКНТ «Золь-гель покрытия для преобразования энергии и применения в фотонике и микроэлектронике» с Международным центром передовых исследований в области порошковой металлургии и новых материалов (ARCI) г. Хайдарабад (Индия), завершившегося в 2018 г. Развивается сотрудничество с Национальным исследовательским ядерным университетом «МИФИ», г. Москва и университетом г. Сиань, КНР по синтезу перовскитов для структур микро- и оптоэлектроники. В рамках белорусско-российского проекта молодых ученых с Санкт-Петербургским государственным электротехническим университетом «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (проект № Т17РМ-122 «Фотоэлектрические эффекты в тонкопленочных перовскитоподобных оксидных системах» при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований) разработана методика формирования пористых пленок титаната стронция, научный руководитель н.с. НИЛ 4.5 М.В. Руденко. Работы, выполненные в НИЛ 4.5, хорошо цитируются: по данным базы Scopus, индекс Хирша лаборатории 21.

Список литературы

1. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chem. Rev. 1990. Vol. 90. P. 33–72.
2. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Минск: Наука і тэхніка, 1992. 248 с.
3. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск: Бел. наука, 2003. 136 с.
4. Gaponenko N.V. Sol-gel derived films in mesoporous matrices: porous silicon, anodic alumina and artificial opals // Synthetic Metals. 2001. Vol. 124, No. 1. P. 15–2130.
5. Gaponenko N.V. Synthesis and optical properties of sol-gel films in mesoporous matrices // J. Appl. Spectroscopy. 2002. Vol. 69, No. 1. P. 1–17.
6. Gaponenko N.V. Luminescence of lanthanides from xerogels embedded in mesoporous matrices // Acta Physica Polonica. 2007. Vol.112. P. 737 – 749.
7. Lyuminescentsiya erbiya v poroshkah (Y, Er, Yb)₃Al₅O₁₂ / L.S. Horoshko [et al.] // Opticheskiy zhurnal. 2019. Vol. 86, No. 2. P. 74–78.
8. Erbium luminescence in porous silicon doped from spin-on films / A.M. Dorofeev [et al.] // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, No. 6. P. 2679–2683.
9. Enhancement of green terbium-related photoluminescence from highly doped microporous alumina xerogels in mesoporous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, No. 2. P. H49–H52.
10. Erbium and terbium photoluminescence in silica sol-gel films on porous alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // Thin Solid Films. 1997. Vol. 297, No. 1–2. P. 202–206.
11. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence / N.V. Gaponenko [et al.] // J. of Applied Physics. 2012. Vol. 111. P. 103101–103107.
12. Infrared photoluminescence from erbium-doped porous silicon / W. Henley [et al.] // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87, No. 11. P. 7848–7852.
13. Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and so-gel-derived films / J.C. Pivin [et al.] // J. Alloys Comp. 2002. Vol. 341. P. 272–274.
14. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / N.V. Gaponenko [et al.] // Nano Lett. 2004. Vol. 4, No. 9. P. 1755–1758.
15. Photonic stop band in a three-dimensional SiO₂/TiO₂ lattice / N.V. Gaponenko [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. 1998. Vol. 165. P. 119–122.
16. Modification of erbium photoluminescence excitation spectra for the emission wavelength 1.54 μm in mesoscopic structures / N.V. Gaponenko [et al.] // J. of Luminescence. 2006. Vol. 121. P. 217–221.
17. Optical properties of multilayer BaTiO₃/SiO₂ film structures formed by the sol–gel method / N.V. Gaponenko [et al.] // Physics of the Solid State. 2019. Vol. 61, No. 3. P. 397–401.
18. Low-resistance and high-resistance states in strontium titanate films formed by the sol-gel method / H. Sohrabi Anaraki [et al.] // Physics of the Solid State. 2015. Vol. 57, No. 10. P. 2030–2033.
19. Room-temperature tunable Properties of strontium titanate nanostructured films / H. Sohrabi Anaraki [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures : proceedings of the Intern. conf. «Nanomeeting-2015». Minsk, 26–29 May 2015. P. 362–364.
20. Конденсаторные структуры на основе пленок титаната стронция, сформированных золь-гель методом и магнетронным распылением / П.А. Холов [и др.] // Материалы 9-й Междунар. науч.-практ. конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Моковские чтения–2018». Москва, 23 мая 2018 г. С. 136–137.
21. Ашариф А.М. Пленочные структуры из нанопористого анодного оксида алюминия, содержащие диоксид титана и алюмоиттриевые перовскиты, синтезированные из растворных композиций: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2015.
22. Сохраби А.Х. Золь-гель синтез пленок титана стронция для использования в конденсаторах и мемристорах в кремниевой электронике: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 2016.
23. Хорошко Л.С. Синтез и люминесцентные свойства наноструктурированных алюмоиттриевых композитов, легированных тербием: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск, 2018.

References

1. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chem. Rev. 1990. Vol. 90. P. 33–72.
2. Borisenko V.E. Tverdogfaznye processy v poluprovodnikah pri impul'snom nagreve. Minsk: Navuka i tjehnika, 1992. 248 s. (in Russ.)
3. Gaponenko N.V. Plenki, sformirovannye zol'-gel' metodom na poluprovodnikah i v mezoporistykh matricah. Minsk: Bel. nauka, 2003. 136 s. (in Russ.)
4. Gaponenko N.V. Sol-gel derived films in mesoporous matrices: porous silicon, anodic alumina and artificial opals // Synthetic Metals. 2001. Vol. 124, No. 1. P. 15–2130.

5. Gaponenko N.V. Synthesis and optical properties of sol-gel films in mesoporous matrices // *J. Appl. Spectroscopy*. 2002. Vol. 69, No. 1. P. 1–17.
6. Gaponenko N.V. Luminescence of lanthanides from xerogels embedded in mesoporous matrices // *Acta Physica Polonica*. 2007. Vol.112. P. 737 – 749.
7. Lyuminesstentsiya erbiya v poroshkah (Y, Er, Yb)₃Al₅O₁₂ / L.S. Horoshko [et al.] // *Opticheskiy zhurnal*. 2019. Vol. 86, No. 2. P. 74–78.
8. Erbium luminescence in porous silicon doped from spin-on films / A.M. Dorofeev [et al.] // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 77, No. 6. P. 2679–2683.
9. Enhancement of green terbium-related photoluminescence from highly doped microporous alumina xerogels in mesoporous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, No. 2. P. H49–H52.
10. Erbium and terbium photoluminescence in silica sol-gel films on porous alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 297, No. 1–2. P. 202–206.
11. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence / N.V. Gaponenko [et al.] // *J. of Applied Physics*. 2012. Vol. 111. P. 103101–103107.
12. Infrared photoluminescence from erbium-doped porous silicon / W. Henley [et al.] // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87, No. 11. P. 7848–7852.
13. Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and so-gel-derived films / J.C. Pivin [et al.] // *J. Alloys Comp.* 2002. Vol. 341. P. 272–274.
14. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / N.V. Gaponenko [et al.] // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, No. 9. P. 1755–1758.
15. Photonic stop band in a three-dimensional SiO₂/TiO₂ lattice / N.V. Gaponenko [et al.] // *Phys. Stat. Sol. A*. 1998. Vol. 165. P. 119–122.
16. Modification of erbium photoluminescence excitation spectra for the emission wavelength 1.54 μm in mesoscopic structures / N.V. Gaponenko [et al.] // *J. of Luminescence*. 2006. Vol. 121. P. 217–221.
17. Optical properties of multilayer BaTiO₃/SiO₂ film structures formed by the sol-gel method / N.V. Gaponenko [et al.] // *Physics of the Solid State*. 2019. Vol. 61, No. 3. P. 397–401.
18. Low-resistance and high-resistance states in strontium titanate films formed by the sol-gel method / H. Sohrabi Anaraki [et al.] // *Physics of the Solid State*. 2015. Vol. 57, No. 10. P. 2030–2033.
19. Room-temperature tunable Properties of strontium titanate nanostructured films / H. Sohrabi Anaraki [et al.] // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures : proceedings of the Intern. conf. «Nanomeeting-2015»*. Minsk, 26–29 May 2015. P. 362–364.
20. Kondensatornye struktury na osnove plenok titanata stroncija, sformirovannyh zol'-gel' metodom I magnetronnym raspyleniem / P.A. Holov [i dr.] // *Materialy 9-j Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf. po fizike i tehnologii nanoeterostrukturoj SVCh-jelektroniki «Mokrovskie chtenija–2018»*. Moskva, 23 maja 2018 g. S. 136–137. (in Russ.)
21. Asharif A.M. Plenochnye struktury iz nanoporistogo anodnogo oksida aljuminija, sodержashhie dioksid titana i aljumoitrievye perovskity, sintezirovannye iz rastvornyh kompozicij: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Minsk, 2015. (in Russ.)
22. Sohrabi A.H. Zol'-gel' sintez plenok titana stroncija dlja ispol'zovaniya v kondensatorah i memristorah v kremnievoj jelektronike: avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Minsk, 2016. (in Russ.)
23. Horoshko L.S. Sintez i ljuminescentnye svojstva nanostrukturirovannyh aljumoitrievyh kompozitov, legirovannyh terbiem: avtoref. dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. Minsk, 2018. (in Russ.)

Сведения об авторах

Гапоненко Н.В. д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the author

Gaponenko N.V. D.Sci, professor, head of SRL 4.5 R&D department a Belorussian state university of informatics and radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-88-75;
nik@nano.bsuir.edu.by
Гапоненко Николай Васильевич

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-88-75;
nik@nano.bsuir.edu.by
Gaponenko Nikolay Vasilyevich