

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОТДЕЛЬНО ЛОКАЛИЗОВАННЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ В СТРУКТУРЕ ПОРИСТЫХ SiO<sub>2</sub>-МАТРИЦ

О. А. Титенков

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого», Беларусь*

Научный руководитель А. А. Алексеенко

Одним из важных направлений развития в области получения конструкционных материалов для современной оптоэлектроники является изучение процессов синтеза композиционных наноструктурированных веществ с воспроизводимыми и управляемыми эксплуатационными характеристиками. Такой интерес обусловлен тем, что проявляемые свойства наноструктурированных материалов являются важными и научно значимыми для фундаментальных и прикладных исследований в области нанотехнологий, относящихся к синтезу функциональных изделий в виде диэлектрических матриц, содержащих отдельно локализованные полупроводниковые наночастицы.

В частности, известно, что при размерах отдельно локализованных наночастиц около 1–100 нм они способны проявлять ранее нехарактерные им свойства, которые основаны на различных квантово-размерных эффектах, в том числе связанных с состоянием поверхности самих наночастиц. В этом случае при исследовании низко-размерных структур научные исследования сталкиваются с рядом проблем, относящихся к новым и ранее ненаблюдаемым в рассматриваемых веществах явлениям. Такие свойства наноструктурированных материалов позволяют в перспективе создавать новые устройства для опто- и нанoeлектроники, измерительной техники и промышленной электроники [1].

При работе с наночастицами важной и сложной задачей является определение точных геометрических размеров наночастиц и особенностей их структурной локализации. Также с формой частиц связано изменение некоторых их физических и химических постоянных (твердость, температура плавления и др.). Применяемые в настоящее время способы изучения морфологии наночастиц достаточно сложны и избирательны для каждого случая изучения нанообъектов. В общем случае исследование морфологии наночастиц, их оптических и нелинейно-оптических свойств, а также возможности модификации наночастиц являются достаточно важной задачей, так как с этим связана перспектива разработки различных устройств, работающих с применением конструкционных материалов нового типа. В частности, оптические свойства наночастиц могут сыграть важную роль при создании миниатюрных переключателей, биофизических сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов, светодиодов с усиленной люминесценцией, в диагностике рака и уничтожении клеток раковых опухолей и др. Научная и практическая новизна проводимых в данном направлении исследований состоит в том, что нанотехнологии и наноматериалы позволяют значительно уменьшить размеры конечного функционального изделия, а также оптимизировать такие его параметры, как энергопотребление, избирательная чувствительность, скорость срабатывания и долговечность.

Уменьшение размера частиц до наноуровня для полупроводников (например, кремния и германия) вызывает значительные изменения в свойствах генерации этими веществами светового излучения из-за хорошо известного эффекта квантового ограничения (также и в случае наноструктурирования объемных полупроводников). После открытия этих явлений стало известно, что фотолюминесценция в кристаллах германия зависит не только от размера, но и от типа их оболочки (оксиды, гидриды).

Такое поведение наночастиц до сих пор вызывает споры, так как прямое наблюдение источника фотолюминесценции достаточно трудоемкая задача, несмотря на проводимые многочисленные исследования [2].

Полупроводники с непрямой шириной запрещенной зоны, такие, как кремний или германий имеют очень маленькую люминесцентную эффективность. Однако открытие эффективной видимой люминесценции в пористом кремнии и других наноразмерных структурах дало возможность использования подобных полупроводников как материалов для фотоэлектронных устройств. В полупроводниковых нанокристаллах эффект квантового ограничения играет значительную роль в оптическом поглощении и процессе люминесценции. Частицы германия имеют меньшую электронную и дырочную эффективную массу и большую диэлектрическую постоянную, чем частицы кремния. Поэтому считается, что эффект квантового ограничения в наночастицах германия будет более выраженным, чем в наночастицах кремния [3].

Использование нанокристаллов в матрицах диоксида кремния представляется хорошим вариантом, так как оксид кремния является достаточно известным материалом для инертизации полупроводниковых поверхностей. Для германия было показано, что наибольшая видимая фотолюминесценция исходит из нанокристаллов, включенных в матрицы оксида кремния. Японские ученые впервые наблюдали фотолюминесценцию при комнатной температуре в микрокристаллах германия в матрицах оксида кремния, приготовленных с помощью метода радиочастотного магнетронного напыления. С этого момента было предложено множество различных методов для синтеза нанокристаллов германия в матрицах оксида кремния, таких, как напыление германия и оксида кремния, ионная имплантация германия, химическое осаждение из газовой фазы при атмосферном давлении, осаждение германия и последующее высокотемпературное окисление и т. д. Однако эти методы требовали очень сложного оборудования. К тому же иногда непросто найти условия для создания образцов, которые испускают свет в видимом диапазоне длин волн и при комнатных температурах. Поэтому ряд исследователей часто использует золь-гель метод, который предоставляет более практический подход в приготовлении полупроводниковых микро- и наночастиц, диспергированных в диэлектрической  $\text{SiO}_2$ -матрице [3]. Этот метод был применен в проводимых нами исследованиях. Цель нашей работы состояла в синтезе и изучении свойств модифицированных микро- и наночастиц восстановленного германия, предназначенных для последующего применения в изделиях оптоэлектронной техники.

Синтез наночастиц германия ограничивается рядом технических трудностей, связанных, главным образом, с различием свойств основных частиц и их матрицы-носителя. В нашем случае в качестве матрицы-носителя восстановленных микро- и наночастиц германия были выбраны высокопористые материалы на основе диоксида кремния, которые были синтезированы с применением золь-гель метода. Структурные превращения в системе  $\text{SiO}_2 : \text{GeO}_2$ , протекающие под действием термообработки на воздухе и в водороде, изучались с применением метода рентгенофазового анализа (РФА), при исходных концентрациях веществ  $\text{SiO}_2 : \text{GeO}_2 = 12,5 : 1$  и  $1 : 25$  мас. %, соответственно. Было установлено, что восстановленный германий и оксид кремния являются химически инертными относительно друг друга в изучаемом диапазоне температур (до температур порядка  $T = 1100$  °C). В случае взаимодействия оксидов указанных веществ взаимная стабильность взаимодействующих фаз сохраняется до  $T = 900$  °C (начиная с  $T = 900$  °C, наблюдалось образование сложного оксокомплексного соединения).

При исследовании веществ, прошедших термообработку при разных температурах, применялся метод рентгенофазового анализа, позволяющий определить стехиометрический состав изучаемых материалов. В качестве дифрактометра использовалась установка «ДРОН-7». Последующая расшифровка спектров производилась с помощью программы «Pcpdwin». Для проведения процесса термообработки в контролируемой газовой среде был сконструирован реактор из кварцевого стекла, позволяющий производить структурирующую обработку при температурах до 1200 °С. Предельной температурой обработки композита SiO<sub>2</sub> : GeO<sub>2</sub> в водороде являлась температура порядка  $T = 1100$  °С. Согласно данным РФА, при более высоких температурах наблюдалось взаимодействие матрицы диоксида кремния с восстановленным германием.

При высоких концентрациях германия (SiO<sub>2</sub> : GeO<sub>2</sub> = 1 : 25 мас. %), начиная с  $T = 900$  °С (термообработка проводилась в водороде), было установлено разрушение структуры ксерогеля и выделение германия в виде отдельной фазы (формировались отдельные сферообразные частицы германия размерами до 4–5 мкм). Так, при обработке до  $T = 700$  °С на поверхности ксерогеля образовывались зоны сплошного покрытия из восстановленного Ge<sup>0</sup> (при концентрациях SiO<sub>2</sub> : GeO<sub>2</sub> = 1 : 25 мас. %), которые при  $T = 900$  °С трансформировались в отдельные сферообразные частицы Ge размерами  $\langle d \rangle = 5\text{--}100$  мкм. При отжиге SiO<sub>2</sub> : GeO<sub>2</sub> ксерогелей (отношение компонент – 12,5 : 1 мас. %) до  $T = 1000$  °С наблюдалось разрушение структуры SiO<sub>2</sub>-матрицы, что могло быть связано с процессом высокотемпературной усадки ксерогеля (изменение объема  $\approx 15$  %) и одновременной сорбцией восстановленного Ge из свободного состояния, что приводило к возникновению термонапряжений. Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) было установлено формирование наряду с микрочастицами Ge<sup>0</sup> частиц размерностью около 50–500 нм с поверхностью, структурированной доменными образованиями нанометрового диапазона. Для получения отдельно локализованных микро- и наночастиц германия было произведено ультразвуковое диспергирование частиц диоксида кремния, содержащего восстановленный германий, в изопропиловом спирте (или ацетоне), в результате чего происходило постепенное осаждение наночастиц Ge<sup>0</sup> из взвешенного состояния.

В результате проделанной работы были синтезированы новые композиционные материалы, которые могут быть эффективно применены для создания сферических полупроводниковых микросенсоров, а также новых люминесцентных веществ и преобразователей электромагнитного излучения. Основной рабочий эффект полученных микро- и наночастиц Ge<sup>0</sup> связан с проявляемыми ими размерно-зависимыми люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, что может быть эффективно использовано при создании элементной базы оптоэлектронных устройств, работающих на принципе бесконтактного взаимодействия. В перспективе наночастицы германия могут быть использованы при создании наносенсоров, систем сверхскоростной памяти, фотокатализаторов и биологически активных веществ [2]–[4].

Очевидно, что работа по данному направлению требует дополнительных исследований, а именно – изучения возможности модификации поверхности наночастиц Ge<sup>0</sup> восстановленным металлом с целью создания структур типа «металл–полупроводник» и «металл–диэлектрик–полупроводник».

#### Л и т е р а т у р а

1. Логунов, А. Е. Оптические методы исследования металлических наночастиц на поверхности прозрачных диэлектриков / А. Е. Логунов. – 2009.

2. Karatutlu, A. OD-XAS and EXAFS: Structure and Luminescence in Ge Quantum Dots / A. Karatutlu, W. R. Little, A. V. Sapelkin. – 2013.
3. Heqing Yanga, Ruili Yangc, Xiuqin Wana, Wenliang Wana Structure and photoluminescence of Ge nanoparticles with different sizes embedded in SiO<sub>2</sub> glasses fabricated by a sol-gel method. – 2003.
4. Оптические процессоры: достижения и новые идеи / А. П. Белов [и др.]. – 2006.