

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*Е. Д. Мишина, К. А. Воротилов, В. А. Васильев, А. С. Сигов**

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
119454, Москва, Россия*

*Н. Ота**, С. Накабаяши***

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
Saitama, 338-8570, Japan*

Поступила в редакцию 24 апреля 2002 г.

Предложена методика изготовления сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористого кремния. Показано, что метод химического осаждения из растворов обеспечивает проникновение исходных компонентов раствора в поры матрицы, а последующий отжиг приводит к кристаллизации сегнетоэлектрической фазы. Диагностика сегнетоэлектрических свойств проведена методом генерации второй оптической гармоники. Исследованы спектральные характеристики полученных сегнетоэлектрических наноструктур.

PACS: 73.20.Dx, 73.23.-b

Размерные эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках и керамиках исследуются, начиная с 70-х годов [1]. Температура Кюри, поляризация, коэрцитивное поле, скорость переключения поляризации, а также стабильность этих свойств зависят от толщины пленки и размера зерна керамики [2]. Теоретически показано, что при $T = 0$ К критическая толщина пленки, при которой сегнетоэлектрическая поляризация обращается в нуль (и растет с ростом температуры), составляет 4 нм для BaTiO_3 и 8 нм для цирконата-титаната свинца $\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (ЦТС) [3]; критический размер нанокристаллита ЦТС при комнатной температуре равен 6 нм [4]. Экспериментально сегнетоэлектрические свойства обнаружены в пленках перовскитов толщиной 6 нм [5], в полимерных пленках толщиной в два монослоя [6] и в ЦТС-керамике с размером зерна 7 нм [7]. Размерные эффекты в изолированных нанокристаллитах до настоящего времени не изучались вследствие отсутствия технологии их изготовления.

Пористые мембраны (пористый кремний, пористый оксид алюминия) широко исследуются в на-

стоящее время в качестве материалов-матриц для создания наноструктур с различными внедрениями (магнитными, полупроводниковыми, полимерными, углеродными (см. обзор [8])). Для внедрения материала в матрицу используются методы погружения и катодного осаждения. В качестве матриц используются также синтетические опалы, однако их применение основано на объемных свойствах, в частности, на возникающей в таком фотонном кристалле фотонной запрещенной зоне [9, 10]. Тем не менее методики изготовления и исследования опалов (трехмерных структур) могут быть использованы и для наноструктур на основе матриц пористого кремния (двумерных структур). Одним из перспективных применений сегнетоэлектрических наноструктур на основе пористого кремния может быть их использование в качестве перестраиваемых фотонных кристаллов для устройств оптоэлектроники. Другим возможным применением сегнетоэлектрических наноструктур могут быть устройства памяти сверхвысокой плотности.

В настоящей работе предлагается новый способ создания сегнетоэлектрических наноструктур с поперечным размером кристаллита 10 нм. Для этого в качестве матрицы используется пористый кремний, «предшественник» (precursor) сегнетоэлектри-

*E-mail: sigov@mirea.ru

**N. Ohta, S. Nakabayashi

ческого материала внедряется в поры матрицы из раствора металлоорганических соединений; сегнетоэлектрические свойства материал приобретает в процессе отжига. Механизм заполнения столь малых нанопор основан, по-видимому, на электростатическом взаимодействии мицелл исходного золя с подложкой, имеющей другой заряд [8].

Для исследования сегнетоэлектрических свойств используется метод генерации второй оптической гармоники. Поскольку интенсивность второй гармоники в centrosymmetric несегнетоэлектрической фазе равна нулю (в дипольном приближении), ее возрастание при отжиге является однозначным свидетельством перехода наночастиц в сегнетоэлектрическую фазу.

Пористый кремний был получен из пластин p -Si с удельным сопротивлением $0.01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ методом анодного травления в растворе 15 % HF в этаноле. Анодный ток равнялся $25 \text{ мА}/\text{см}^2$, скорость травления $23 \text{ нм}/\text{с}$, что обеспечивает пористость 66 % (по воздуху). Средний размер пор в таких структурах составлял около 10 нм.

Исходный раствор для формирования ЦТС с составом $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ получали смешением раствора изопропилатов титана и циркония в метилцеллозолье и раствора предварительно дегидратированного ацетата свинца в метилцеллозолье (подробнее см. [11]). Титан и цирконий вводились в стехиометрическом количестве, а свинец был взят с избытком 10 вес. % для компенсации возможных потерь в процессе высокотемпературного отжига. В приготовленный таким образом раствор металлоорганических соединений погружались пластины пористого кремния, после чего высушивались при температуре 200°C в течение 15 мин и затем отжигались. Температура отжига варьировалась от 300 до 700°C (20 мин).

Для исследования генерации второй гармоники в полученных наноструктурах нами использовалось излучение оптического параметрического усилителя, возбуждаемого титан-сапфировым лазером с усилителем (CPA-200, Clark Corporation). Параметры излучения были следующими: длина волны $550\text{--}800 \text{ нм}$, длительность импульса 100 фс , энергия в импульсе 0.05 мДж , частота повторения 1 кГц , размер сфокусированного пятна на образце 100 мкм . Излучение второй гармоники спектрально анализировалось при помощи цветных фильтров и монохроматора. Зеркально отраженное и рассеянное излучения второй гармоники (при угле рассеяния 30°) регистрировались фотоэлектронным умножителем, работающим в режиме счета фотонов. Сигнал вто-

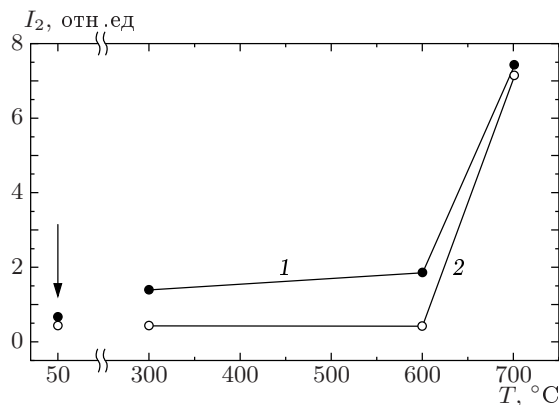


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения второй гармоники в сегнетоэлектрических наноструктурах от температуры отжига: 1 — зеркальная компонента, 2 — диффузная компонента. Незаполненная матрица пористого кремния отмечена стрелкой. Длина волны излучения накачки 780 нм

рой гармоники от образца нормировался в канале сравнения, идентичном измерительному, при генерации второй гармоники от пластины кристаллического кварца.

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности второй гармоники, генерируемой при отражении от образцов, полученных при различных температурах отжига, в сравнении с излучением в случае незаполненной матрицы пористого кремния (длина волны излучения накачки 780 нм). При температурах отжига $T \leq 600^\circ\text{C}$ интенсивность второй гармоники от заполненной матрицы существенно возрастает по сравнению с незаполненной матрицей (в десять раз) и практически не меняется при изменении температуры отжига. Рассеянное излучение второй гармоники в этих образцах отсутствует. При $T = 700^\circ\text{C}$ наблюдается резкое возрастание зеркальной компоненты излучения второй гармоники (на порядок) и появление ее рассеянного излучения. Существенно различный характер излучения второй гармоники в образцах, полученных при низко- и высокотемпературном отжиге, свидетельствует о различном фазовом состоянии сегнетоэлектрического материала в этих образцах. Рассеянное излучение второй гармоники возникает в среде при наличии неоднородностей нелинейно-оптических свойств размером меньше длины волны [12]. Отсутствие рассеянного излучения второй гармоники в низкотемпературных образцах указывает на отсутствие неоднородностей такого характера. В то же время излучение второй гармоники возрастает по сравнению с ее излучением в

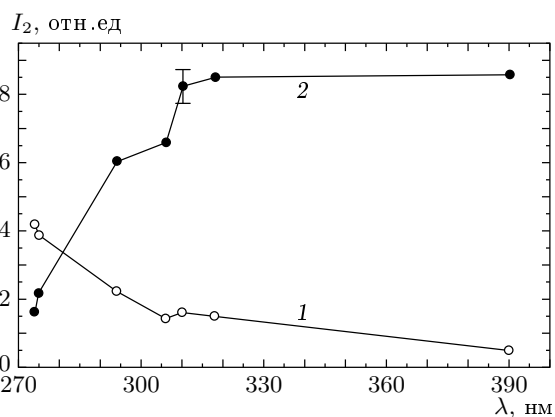


Рис. 2. Спектры излучения второй гармоники, генерируемого матрицей пористого кремния (1) и наноструктурой ЦТС, отожженной при $T = 700^\circ\text{C}$ (2)

незаполненной матрице. Это означает, что такая среда ведет себя как квазиоднородная, излучение второй гармоники генерируется как в порах, заполненных ЦТС, так и в самом кремнии. Увеличение интенсивности второй гармоники по сравнению с излучением в случае незаполненного пористого кремния связано с изменением локальных граничных условий, локальных полей и т. п. и является по своей природе квадрупольным, поскольку оба материала находятся в centrosymmetric phase. Возможен также дипольный вклад границ нанокристаллитов ЦТС [13]. В высокотемпературных образцах излучателем второй гармоники является отдельный нанокристаллит ЦТС, по сравнению с которым излучение пористого кремния пренебрежимо мало. Совокупность нецентросимметричных нанокристаллитов и обеспечивает наличие рассеянного излучения высокой интенсивности с широкой диаграммой рассеяния.

Спектральные особенности излучения второй гармоники в образце, отожженном при $T = 700^\circ\text{C}$, приведены на рис. 2 в сравнении с излучением второй гармоники от матрицы пористого кремния. Эффективность генерации второй гармоники в нанокристаллитах ЦТС уменьшается по мере уменьшения длины волны излучения накачки, в то время как в пористом кремнии, наоборот, увеличивается. Спектр излучения второй гармоники пористого кремния согласуется со спектрами поглощения этого материала, полученного при аналогичных условиях [14]. Длина волны второй гармоники (400 нм) лежит на краю спектра поглощения, резонансные условия для генерации второй гармоники выполнены на этой длине волны только для излучения вто-

рой гармоники. По мере уменьшения длины волны как излучение накачки, так и излучение второй гармоники попадают в область резонансного поглощения, вследствие чего интенсивность последнего увеличивается. Край зоны поглощения ЦТС приходится на длину волны порядка 300 нм [15]. В то же время максимум интенсивности второй гармоники от полученных наноструктур приходится на длину волны 400 нм. Такое расхождение спектров поглощения и второй гармоники указывает на существенное влияние спектральных зависимостей факторов локального поля в стержнеобразных нанокристаллитах, которое и должно приводить к сдвигу резонансной частоты излучения второй гармоники [16].

Итак, мы показали, что метод химического осаждения из растворов позволяет получать сегнетоэлектрические наноструктуры на основе пористого кремния с диаметром сегнетоэлектрических нанокристаллитов 10–20 нм. Методом генерации второй гармоники установлено формирование сегнетоэлектрической фазы в нанокристаллитах ЦТС.

Авторы благодарят за финансовую поддержку данной работы РФФИ (проект 00-02-16557). Исследования проводились при частичной поддержке фонда CRDF и Министерства образования РФ (грант VZ-010-0) и INTAS (грант 75-2002).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Buessem, L. E. Cross, and A. K. Goswami, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49**, 33 (1966).
2. J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
3. S. Li, J. A. Eastman, J. M. Vetrone, C. M. Fodter, R. E. Newman, and L. E. Cross, *Jap. J. Appl. Phys.* **36**, 5169 (1997).
4. H. Huang, C. Q. Sun, Z. Tianshu, and P. Hing, *Phys. Rev. B* **63**, 184112 (2001).
5. E. Mishina, N. Shersyuk, V. Mukhortov, G. Bunitskaya, L. Kulyuk, and Th. Rasing, in *Book of Abstracts, 1st Int. Meeting on Ferroelectric Access Memory FeRAM 2001*, Gotemba, Japan (2001), p. 142.
6. S. Ducharme, S. P. Palto, L. M. Blinov, and V. M. Fridkin, *AIP Conf. Proc.* **535**, 354 (2000).
7. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V. R. Palkar, and M. Multani, *Phys. Rev. B* **52**, 13177 (1995).

8. J. C. Hulthen and C. R. Martin, in *Nanoparticles and Nanostructured Films*, ed. by J. H. Fendler, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1998), p. 235.
9. В. Г. Голубев, Д. А. Курдюков, А. В. Медведев, А. Б. Певцов, Л. М. Сорокин, Дж. Хатчисон, ФТП **35**, 1376 (2001).
10. J. M. Degerre, Б. Ф. Борисов, Е. В. Чарная, А. В. Шеляпин, М. М. Нассар, Ю. А. Кумзеров, ФТТ **42**, 184 (2000).
11. К. А. Vorotilov, М. I. Yanovskaya, Е. Р. Turevskaya, and А. S. Sigov, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* **16**, 109 (1999).
12. O. A. Aktsipetrov, А. А. Fedyanin, D. A. Klimkin, А. А. Nikulin, Е. D. Mishina, А. S. Sigov, К. А. Vorotilov, М. А. С. Devillers, and Th. Rasing, *Ferroelectrics* **190**, 143 (1997).
13. A. Bürgel, W. Kleemann, and U. Bianchi, *Phys. Rev. B* **53**, 5222 (1996).
14. А. Н. Образцов, В. Ю. Тимошенко, Х. Окуши, Х. Ватанабе, ФТП **33**, 322 (1999).
15. L. Pintilie and I. Pintilie, *Mat. Sci. Eng. B* **80**, 388 (2001).
16. C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **27**, 1965 (1983).