

УДК 537.311.322:621.763

НАНОСТРУКТУРЫ СИСТЕМ Si/SiO₂/МЕТАЛЛ С ТРЕКАМИ БЫСТРЫХ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ

© 2008 г. С. Е. Демьянов¹, Е. Ю. Канюков¹, А. В. Петров¹, Е. К. Белоногов²

С помощью технологии быстрых тяжелых ионов, включающей облучение ионами ¹⁹⁷Au²⁶⁺, химическое травление ионных треков и подпотенциальное электрохимическое осаждение, подготовлены и изучены структуры на основе систем SiO₂/n-Si и SiO₂/p-Si, с нанопорами в слоях диоксида кремния, заполненными наночастицами Cu и Ni. Показана селективность заполнения нанопор металлами и кластерный характер их формирования в треках.

В настоящее время проводится интенсивное изучение физических свойств низкоразмерных систем и наноструктурных материалов с целью создания разнообразных нанoeлектронных устройств. Устойчивый рост затрат на производство электронных приборов приводит к поиску новых, в том числе альтернативных, технологий, позволяющих уменьшать размеры приборов до нанометрового диапазона. В этой связи возобновлен интерес к технологии треков быстрых тяжелых ионов, связанной с формированием узких и протяженных областей радиационного повреждения (“латентных ионных треков”), при воздействии на вещество энергетичных ионов. Последующее травление латентных треков позволяет сформировать нанопоры цилиндрической либо конической формы с характерными размерами от 10 до 1000 нм в зависимости от параметров облучения, условий травления, а также типа подложки [1, 2].

Цель данной работы – получение новых структур на основе протравленных ионных треков в оксидированном кремнии, в которых методом подпотенциального электрохимического осаждения формируются однородные композиции немагнитных и ферромагнитных наночастиц. При создании указанных структур использована разработанная ранее технология TEMPOS (Tunable Electronic Material in Pores in Oxide on Semiconductors – управляемый электронный материал с порами в оксиде кремния) [3], применяемая для создания электронных устройств типа МОП-структур, обладающих нелинейными вольт-амперными характеристиками, в том числе с отрицательным дифференциальным сопротивлением [3, 4].

В процессе выполнения исследования использовались образцы n- и p-Si в виде монокристаллических пластин кремния КДБ-4.5 и КЭФ-4.5 с ориентациями (100). Диоксид кремния на них формировался термическим окислением при температуре

1100°C в течение 10 ч в атмосфере очищенного кислорода. Толщина оксидного слоя составила 0.7 ± 0.1 мкм. Латентные ионные треки в полученных структурах SiO₂/n-Si и SiO₂/p-Si создавались путем их облучения ионами ¹⁹⁷Au²⁶⁺ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^8$ см⁻² на циклотроне с использованием камеры облучения “BIBER” (Центр технологий ионных пучков Хан-Майтнер-Института, г. Берлин, Германия).

Травление латентных треков в плавиковой кислоте с концентрациями 1.35% (в течение 40 мин) и 2.7% (в течение 20 мин) при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ приводило к образованию в диоксиде кремния стохастически распределенных пор в виде усеченных конусов с диаметрами оснований 200 нм на границе с Si и 250 нм на поверхности SiO₂. Их высота соответствовала толщине слоя SiO₂, которая после травления уменьшилась до 200 нм. Изображение протравленных ионных треков в SiO₂, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, представлено на рис. 1.

Заполнение нанопор металлами (медь и никель), проводилось методом подпотенциального электрохимического осаждения. Особенность данного метода состоит в том, что осаждение протекает при потенциалах, положительнее, чем равновесный потенциал Нернста, что обуславливает взаимодействие между атомами осаждаемого металла и кремниевой подложки. Важно отметить, что данный метод позволяет формировать как однородные наноструктуры, так и совокупности нанокластеров металлов, диэлектриков и полупроводников и/или их чередующихся слоев. Он характеризуется высоким уровнем контроля процесса, включая варьирование структурных параметров, таких как размеры кластера, толщина слоя, последовательность слоев, а также композиции и морфологии осаждаемого материала посредством изменения потенциала электрода [5].

Рабочим электродом при подпотенциальном осаждении металлов служила подложка монокристаллического кремния в структуре SiO₂/Si с про-

¹ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск.

² Воронежский государственный технический университет.

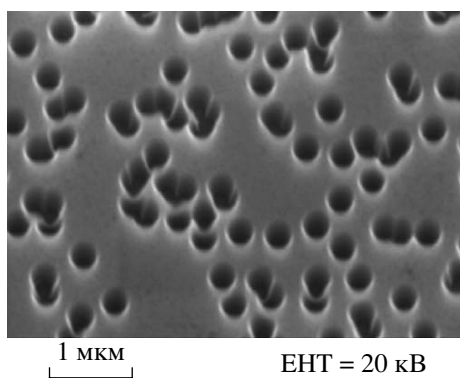


Рис. 1. Изображение (сканирующая электронная микроскопия) ионных треков, представляющие собой поле травления конические нанопоры.

травленными треками. Для получения равномерного распределения потенциала по поверхности с тыльной стороны на кремниевые пластины напылялась пленка Al толщиной 0.1 мкм, к которой подводился электрический контакт. Дополнительно в месте крепления держателя на электрод наносилась эвтектика In–Ga. Поверхность напыленной пленки алюминия, подвергаясь воздействию электролита, защищалась при помощи лака марки ХСЛ. Перед осаждением металлов в нанопоры в диоксиде кремния электроды обрабатывались последовательно в HNO₃ при T = 80°C в течение 30 с, затем в HF при 20°C в течение 10 с с последующим закреплением в 20%-ном растворе NH₄F в течение 5 мин. Подготовленная таким образом поверхность Si является гидрофобной и водородонасыщенной, содержащей связи Si–H.

Для осаждения металлов использовалась трех-электродная двухкамерная электрохимическая ячейка. Электролитами для осаждения меди служил раствор 0.5 моль · л⁻¹ H₃BO₃ + 0.005 моль · л⁻¹ CuSO₄, а для никеля – 0.5 моль · л⁻¹ H₃BO₃ + 0.5 моль · л⁻¹ NiSO₄.

Результаты осаждения металлов в нанопоры диоксида кремния, по данным сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 2а и 2б для меди и никеля соответственно. Из них видно, что метод подпотенциального электрохимического осаждения позволяет обеспечить селективное заполнение металлами лишь области с протравленными ионными треками, не формируя при этом сплошную металлическую пленку на всей поверхности SiO₂. Кроме того, на микрофотографиях хорошо видно, что в нанопоры металлы осаждаются в виде отдельных контактирующих друг с другом кластеров размером менее 80 нм.

Эти результаты были подтверждены исследованиями поверхности полученных структур методом сканирующей зондовой микроскопии, в режиме атомно-силовой микроскопии на приборе Solver P47.

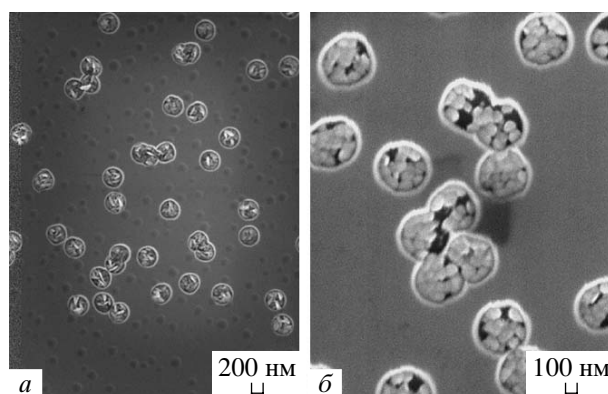


Рис. 2. Структуры SiO₂/Si с нанокластерами Cu (а) и Ni (б) в протравленных ионных треках в слое диоксида кремния (метод сканирующей электронной микроскопии).

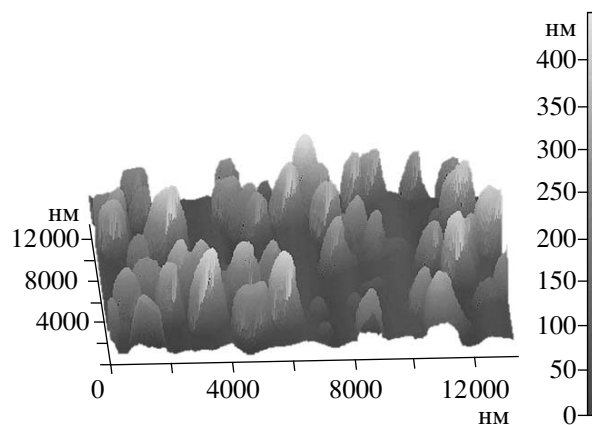


Рис. 3. Изометрическое изображение поверхности SiO₂ с протравленными ионными треками, заполненными Cu.

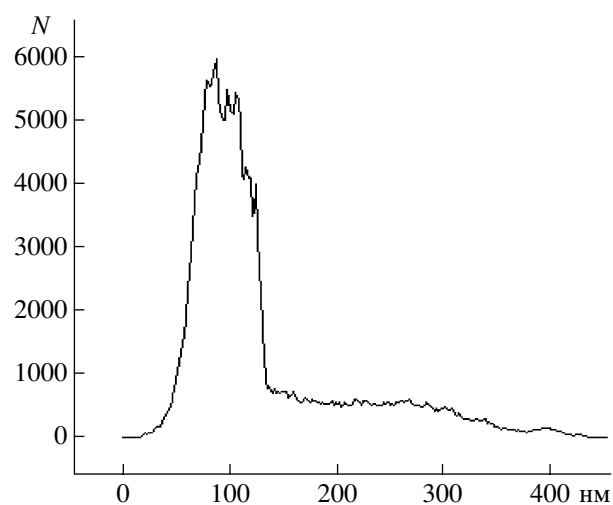


Рис. 4. Гистограмма распределения высот выростов Cu в пределах сканируемого участка на рис. 3.

Данные о характере и степени заполнения металлом (на примере Cu) нанопор приведены на рис. 3. На этом рисунке дано изометрическое изображение поверхности структуры Si/SiO₂/Cu, которое показывает, что при выбранных режимах подпотенциального электрохимического осаждения происходит не только заполнение каналов ионных треков, но и формирование выростов над ними на поверхности SiO₂. Аналогичная ситуация имеет место и при заполнении треков Ni. Эти данные позволяют рассчитать плотность распределения этих выростов на поверхности, их латеральные размеры и характер купола каждого из них. Анализ данного изображения показал, что максимальная высота “столбиков” металла над поверхностью диэлектрика не превышает 350–400 нм.

На рис. 4 представлена гистограмма распределения высот в пределах сканируемого участка, приведенного на рис. 3, из которой следует, что наиболее вероятное значение высот рельефа составляет 80–100 нм, а выросты высот от 150 до 400 нм занимают площадь на порядок меньшую. Этот график имеет смысл плотности вероятности (шкала *N*) обнаружить ту или иную высоту в пределах данного участка.

Резюмируя представленные в настоящем исследовании результаты можно сделать выводы о том, что:

– при электрохимическом осаждении металлов в протравленные ионные треки показана эффективность подпотенциального метода для селективного осаждения металлов, которые формируются в них в виде нанокластеров;

– метод сканирующей зондовой микроскопии позволил выявить формирование выростов металла из каналов треков над поверхностью диэлектрика и определить вероятность их распределения по высоте.

Авторы признательны D. Fink из Хан-Майтнер-Института (г. Берлин, Германия) за помощь в облучении образцов, а также Е.А. Стрельцову из Белорусского государственного университета (г. Минск, Беларусь) за помощь в проведении подпотенциального электрохимического осаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M.* Nuclear Tracks in Solids. Principles and Applications. Berkeley, CA: Univ. California Press, 1975.
2. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers / Ed. Fink D.* Heidelberg: Springer Ser. Mater. Sci., V. 63. 2004.
3. *Fink D., Petrov A.V., Hoppe K. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2004. V. 218. P. 355.
4. *Fink D., Petrov A.V., Fahrner W.R. et al.* // Int. J. Nanoscience. 2005. V. 4. Nos. 5–6. P. 965.
5. *Ivanou D., Streltsov E.A., Fedotov A.K. et al.* // Thin Solid Films. 2005. V. 490. P. 154.