

УДК 531.02

А.Е. Альжанова¹, А.К. Даулетбекова¹, А.Т. Акилбеков¹, М.В. Здоровец², А.А. Машенцева²¹Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Казахстан, г. Астана²Институт ядерной физики, Астана, Республика Казахстан, aliya.alzhan@yandex.kz**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ ZnO В НАНОРАЗМЕРНЫХ КАНАЛАХ СТРУКТУР SiO₂/Si ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ**

Аннотация. Получены слои (нанокластеры) ZnO в наноразмерных каналах структур SiO₂/Si посредством химического и электрохимического осаждений. Исследованы морфология поверхности образцов Si/SiO₂/Zn, люминесценция и вольтамперные характеристика полученных структур.

Ключевые слова: нанопористый материал, диоксид кремния, ионное облучение, трек, нанокластер.

Введение. В настоящее время проявляется большой интерес к структурам, в которых имеются наноразмерные неоднородности, которые создаются на основе диэлектрической матрицы диоксида кремния на кремнии с порами, которые впоследствии заполняются металлами. Сложная система, представляющая собой металлические частицы в порах, контактирующие с полупроводниковой подложкой и разделенные между собой диэлектрическими прослойками предопределяет нетривиальность процессов переноса заряда, с возможностью использования данных пор как путей экстракции и инъекции носителей заряда в направлении проводящего канала на границе кремниевой подложки с окислом. Для создания данных нанопор в слое диоксида кремния, используется облучение быстрыми тяжелыми ионами, в результате которого происходит деформация структуры и образование латентных треков. Травление пор до кремниевой подложки приводит к созданию наноканалов, которые впоследствии заполняются различными материалами.

Процесс вытравливания треков носит пороговый характер. Важно выбрать режим облучения, который позволил бы гарантировано получать вытравленный трек на месте падения каждого иона. В качестве критерия «травимости» треков обычно используют величину электронных потерь энергии иона на входе в мишень $(dE/dx)_{e\text{ thr}}$. В случае SiO₂ пороговое значение $(dE/dx)_{e\text{ thr}}$, по разным данным, колеблется от 4 до 1.5 кэВ/нм [2-4,1]. Нами был отработан режим облучения, в рамках которого падающие ионы Хе позволяют создавать систему каналов практически одинакового размера и правильной формы. В данной работе структура SiO₂/Si облучалась быстрыми тяжелыми ионами Хе с энергией 133 МэВ флюэнсом $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ на ускорителе DC-60 (Астана, Казахстан).

Опираясь на разработанную нами теорию, в рамках модели термического пика [5] и принимая во внимание возможности ускорителя DC-60 (Астана, Казахстан), мы рассчитали с помощью компьютерного моделирования для структуры SiO₂/Si радиус и время жизни расплавленной зоны вдоль траектории иона. Предложенный критерий травимости трека, когда расплавленная зона имеет радиус не менее 3 нм полностью себя оправдала в ходе эксперимента. Нами были получены наноразмерные каналы путем травления облученных структур в фтористоводородной кислоте. Затем данные наноканалы были селективно заполнены Zn химическим и электрохимическим методами осаждения.

Следует отметить, что нанопористый диоксид кремния может найти применение в качестве шаблона для создания массивов металлических и полупроводниковых нанокластеров и нанопроволок при разработке приборов нанoeлектроники [6], при изготовлении активных элементов биосенсоров [7,8], а также при разработке трековых мембран нового поколения с повышенной термической и химической стойкостью. Еще одна возможная область применения – для транспортировки пучков ионов при разработке систем новой оптики, основанной на взаимодействии скользящих пучков заряженных частиц или квантов с внутренней поверхностью стенки (стенок) капилляра [9].

В данной работе нами были изучены структуры Si/SiO₂/Zn. Была изучена морфология поверхности данных структур, были измерены спектры люминесценции, спектры Рамановского рассеяния и вольт амперные характеристики.

Эксперименты. Использовались структуры SiO₂/Si, изготовленные термическим окислением кремниевой подложки КДБ 12 диаметром 100 мм с кристаллографической ориентацией (100) в атмосфере влажного кислорода при 900 °С. Толщина оксидного слоя по данным эллипсометрии составляла 600 нм.

Эксперименты по облучению данных образцов проводились на экспериментальном канале, предназначенном для проведения работ в области физики твердого тела ускорителя DC-60 (Астана, Казахстан). Образцы облучались нормально к поверхности ионами Хе с энергией 133 МэВ с флюэнсом $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Для вытравливания ионных треков было использовано химическое травление образцов SiO_2/Si в 4%-ном водном растворе фтористоводородной кислоты (HF) при комнатной температуре.

Далее в структуры SiO_2/Si осаждался цинк химическим и электрохимическим методами при комнатной температуре. Перед осаждением в обоих случаях была проведена сенсбилизация поверхности структуры SiO_2/Si . Для электрохимического осаждения соблюдались режимы с разностью потенциалов в 1 В и силой тока до 0,2 мА.

Морфология поверхности структур SiO_2/Si исследовалась при помощи сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F японского производства (Астана, Казахстан).

Результаты исследования. На рисунках 1-6 показаны поверхности структур $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$, полученные химическим и электрохимическим методами осаждения.

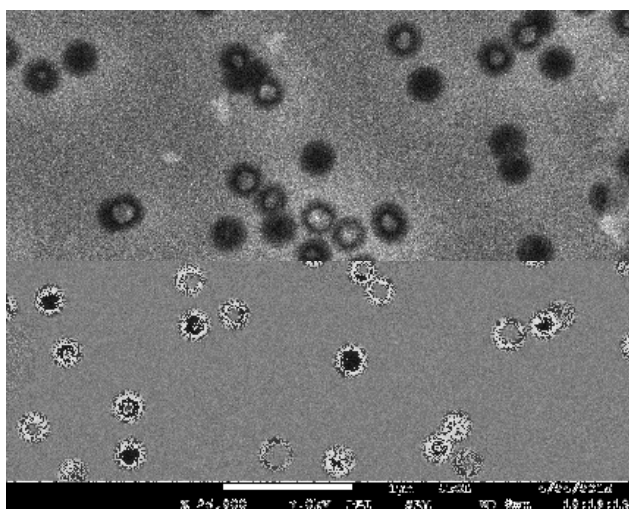


Рис. 1. Поверхность образца $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$, облученного ионами Хе (133 МэВ, $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученная химическим методом осаждения, время 1 мин.

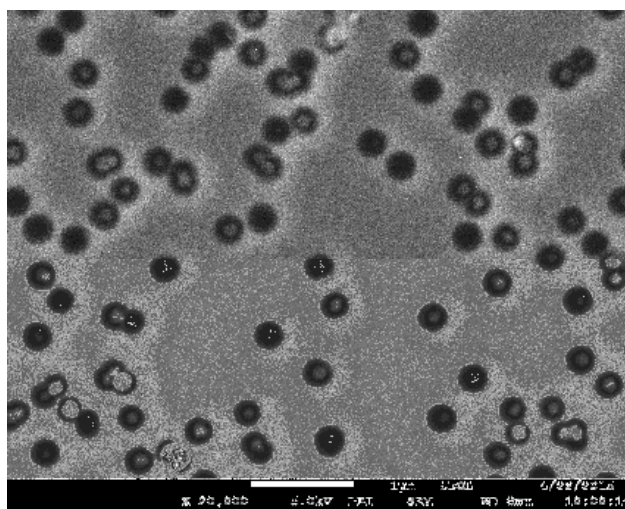


Рис. 2. Поверхность образца $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$, облученного ионами Хе (200 МэВ, $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученная электрохимическим методом осаждения, время 1 мин.

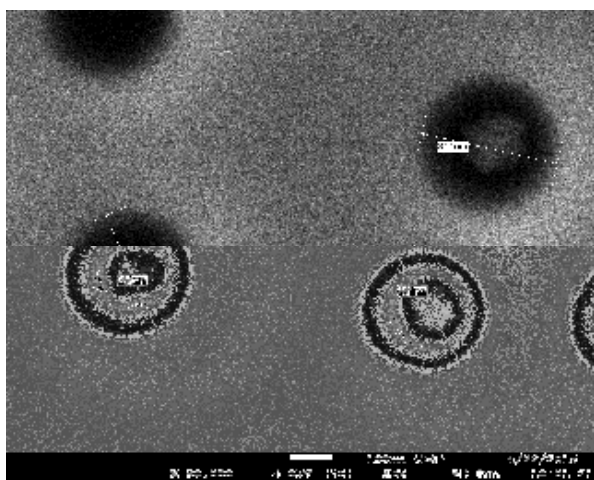


Рис. 3. Поверхность образца $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$, облученного ионами Хе (200 МэВ, $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученная электрохимическим методом осаждения, время 1 мин

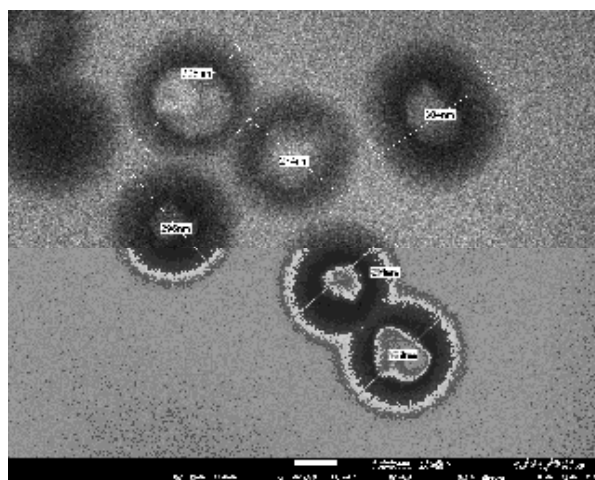


Рис.4. Поверхность образца $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Zn}$, облученного ионами Хе (200 МэВ, $1 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$), полученная электрохимическим методом осаждения, время 3 мин

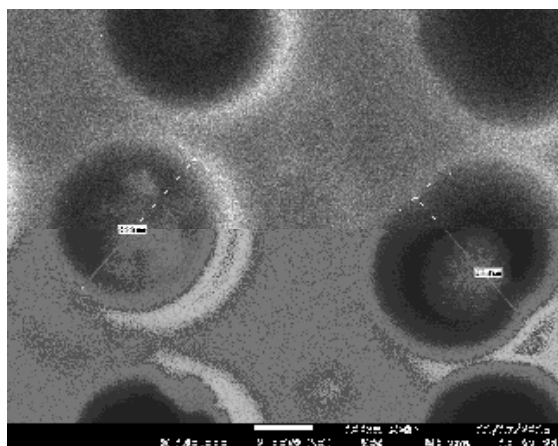


Рис. 5. Поверхность образца Si/SiO₂/Zn, облученного ионами Хе (200 МэВ, 1×10⁹ см⁻²), полученная электрохимическим методом осаждения, время 5 мин.

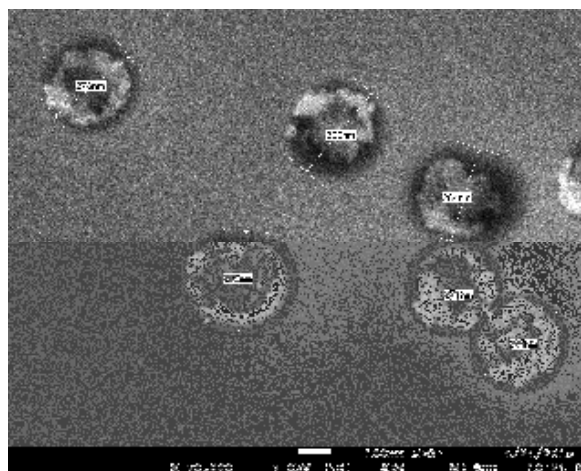
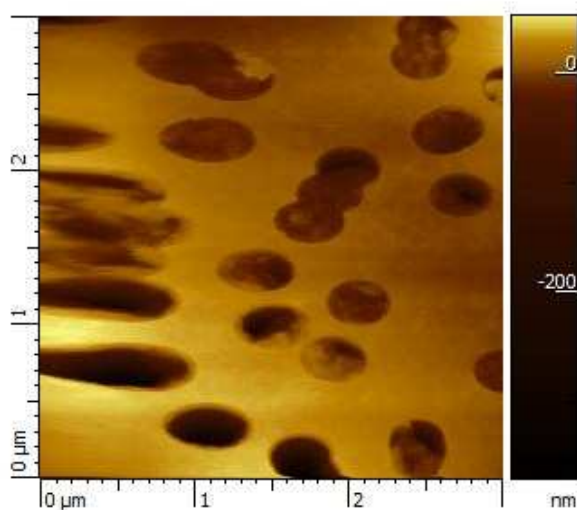


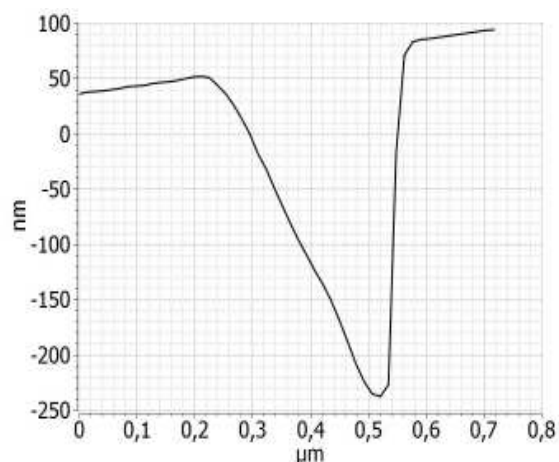
Рис. 6. Поверхность образца Si/SiO₂/Zn, облученного ионами Хе (200 МэВ, 1×10⁹ см⁻²), полученная электрохимическим методом осаждения, время 7 мин.

На рисунках 1-2 видно, что наноразмерные поры в результате химического и электрохимического осадений заполняются селективно и полностью. Заполнение данных нанопор в случае электрохимического осаждения зависит от времени осаждения, в данном эксперименте оно составляло от 1 до 7 минут. Как видно из приведенных выше рисунков 3-6, варьирование режимами осаждения позволяет изменять размеры кластеров и толщину металлических слоев. С увеличением времени осаждения, увеличивается металлический слой нанокластеров. Таким образом процесс электрохимического осаждения структур SiO₂/Si становится управляемым.

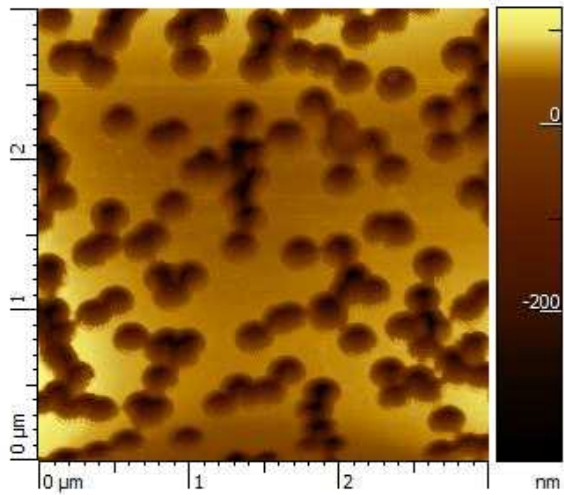
На рисунке 7 показаны поверхности и профили осажденных цинком химическим (А,В) и электрохимическим методами (С-І) структур SiO₂/Si, облученных ионами Хе (200 и 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²). Исследования атомно силовой микроскопии поверхности структур Si/SiO₂/Zn проводились на атомно силовом микроскопе фирмы АИСТ-НТ в полуконтактном режиме с разрешением 3×3 мк. Как видно из полученных изображений наноразмерные каналы селективно заполнены. Выбранный нами оптимальный режим облучения позволяет получить профили нашей структуры Si/SiO₂/Zn на АСМ с возможностью оценки по профилям глубин и размеров нанопор. Таким образом, основываясь на изображениях сканирующей электронной микроскопии и полученных из атомно-силового сканирования данных, средний диаметр нанопоры равен 300 нм, а глубина поры составляет 600 нм, т.е. равна толщине слоя диоксида кремния в структуре SiO₂/Si.



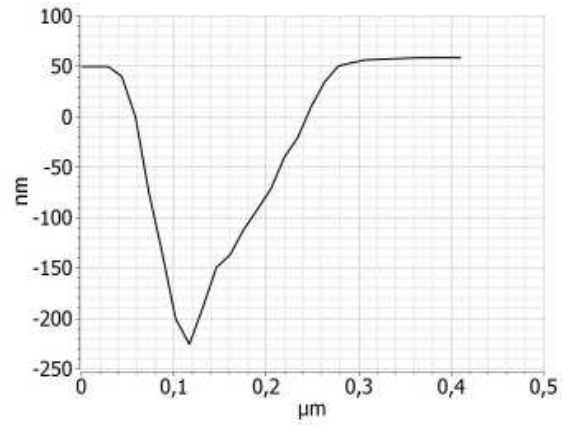
А



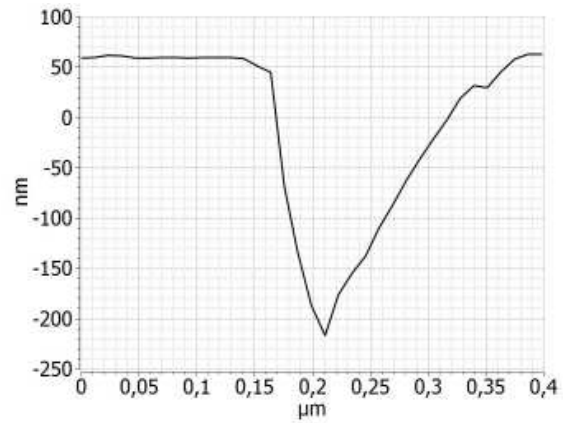
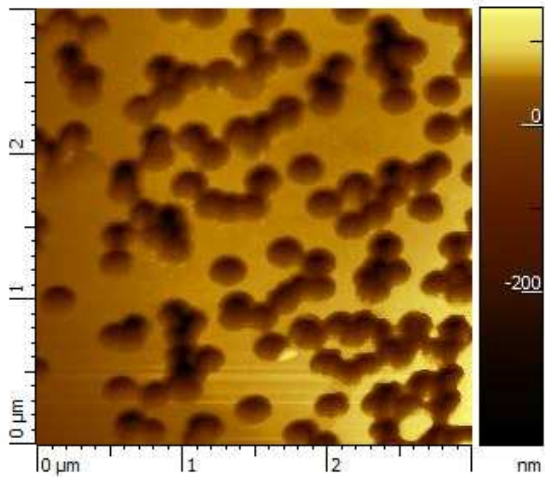
В



C

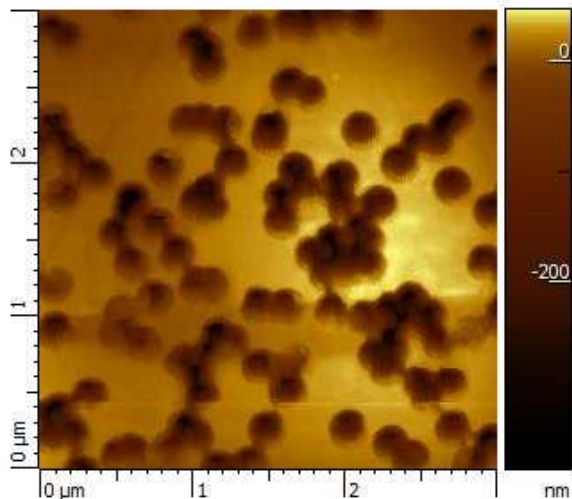


D



F

G



H

I

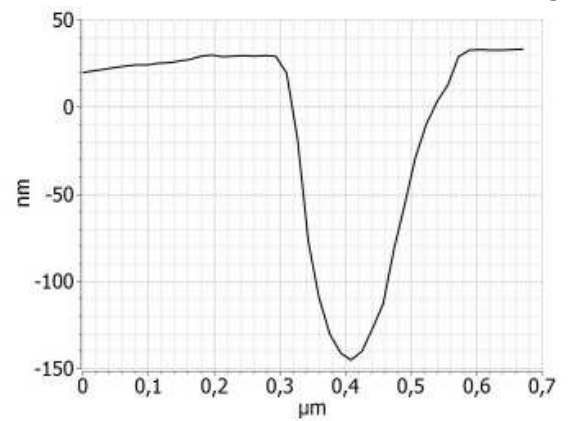


Рис. 7. АСМ изображения и профили поверхности структур SiO₂/Si осажденных Zn методом химического осаждения Хе 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻² (А,В), методом электрохимического осаждения Хе 200, 1×10⁹ см⁻² - 3 минуты (С,Д), 5 минут (F,G), 7 минут (H,I).

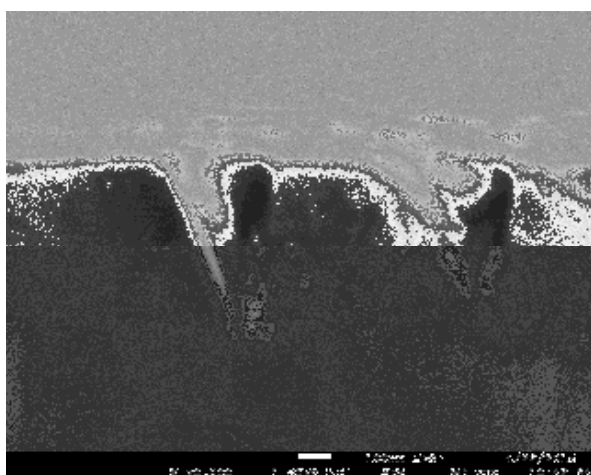


Рис.8. Поперечное сечение образца Si/SiO₂/Zn облученного Хе (133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²)

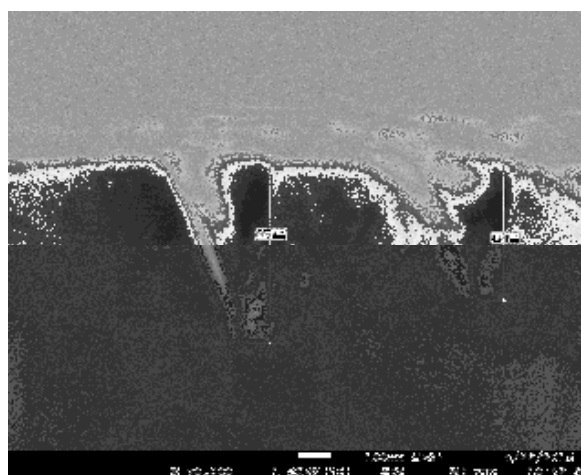
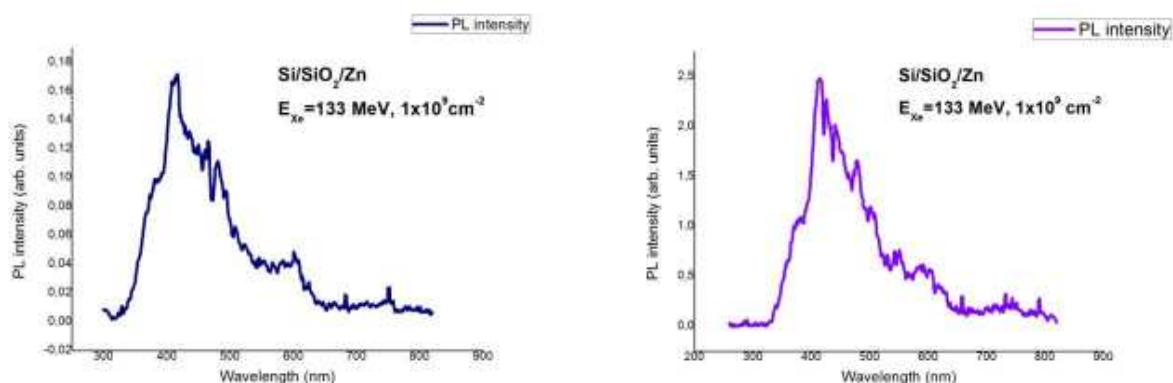


Рис.9. Поперечное сечение образца Si/SiO₂/Zn облученного Хе (200 МэВ, 2×10⁹ см⁻²)

В диоксиде кремния поры полученные при облучении тяжелыми ионами ксенона имеют правильную коническую форму. Это показывают поперечные снимки образца Si/SiO₂/Zn (рисунки 8, 9), сделанные СЭМ. Коническая форма пор обусловлена сопоставимыми по величине скоростями травления материала в области трека V_t и в объеме неповрежденной матрицы V_b . Зная длительность травления t_e , глубину поры z и половинный угол конуса поры β , из соотношений $z = (V_t - V_b)t_e$ и $\sin\beta = V_b/V_t$ можно рассчитать V_t и V_b [10]. Усредненные по результатам девяти измерений при длительности травления 10 минут V_t и V_b составляют 72 нм ' мин⁻¹ и 24 нм ' мин⁻¹ соответственно, при длительности травления 6 минут V_t и V_b составляют 53 нм ' мин⁻¹ и 18 нм ' мин⁻¹.

Мы измерили люминесценцию, Рамановское рассеяние и вольт амперные характеристики полученных Si/SiO₂/Zn структур. Ниже на рисунках 10 (а,б) -13 (а,б) приведены реализации.



а)

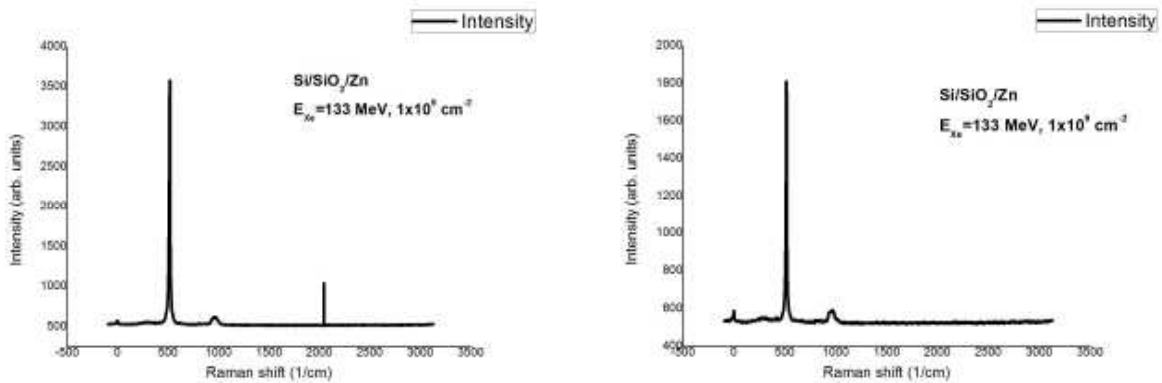
б)

Рис. 10. Спектры люминесценции структуры Si/SiO₂/Zn (Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²) с химическим (а) и электрохимическим (б) методами осаждения.

Измерение люминесценции структур Si/SiO₂/Zn проводилось на спектрофлуориметре CM 2203 производства "SOLAR", спектральный диапазон, которого от 200 до 820 нм. Измерение проводилось при комнатной температуре со спектром возбуждения в ультрафиолетовой области. Как видно из представленных выше реализаций на рисунке 10 (а,б) спектры фотолюминесценции имеют слабый пик в ультрафиолетовой области 376 нм и резкий пик в зеленой области 492 нм. Пики ультрафиолетового излучения тесно связаны с излучением экситонов при аннигиляции [11], тогда как излучение в зеленой области связано с вакансиями кислорода [12]. Ранее сообщалось, что

интенсивность излучения в зеленой области значительно возрастает относительно излучения в ультрафиолетовой области с уменьшением диаметра нанопроволок и может образоваться в тонких нанопроволоках увеличенная концентрация вакансий кислорода [13]. В связи с этим в спектре наблюдается более высокая интенсивность излучения в зеленой области.

Измерение спектров комбинационного рассеяния проводилось на установке СЗМ комплекс Рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra фирмы NT-MDT, сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и эффекты локального усиления комбинационного рассеяния (TERS — tip enhanced Raman scattering) которой, дают возможность картировать распределение оптических свойств (пропускание, рассеяние, поляризация света и др.), а также осуществлять спектроскопию комбинационного рассеяния с разрешением до 50 нм в плоскости XY. Измерение Рамановского рассеяния проводилось с использованием твердотельного синего лазера с длиной волны 473 нм.

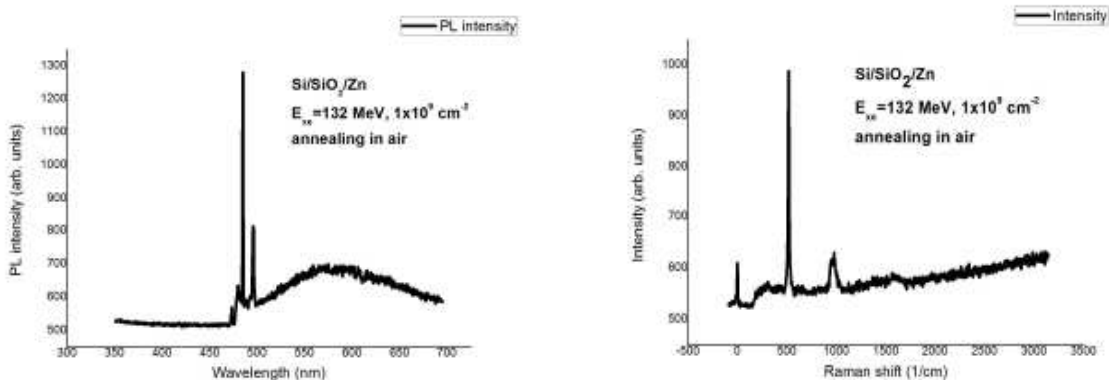


а)

б)

Рис. 11. Спектры Рамановского рассеяния для структуры Si/SiO₂/Zn (Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²), при комнатной температуре с химическим (а), электрохимическим (б) методами осаждения.

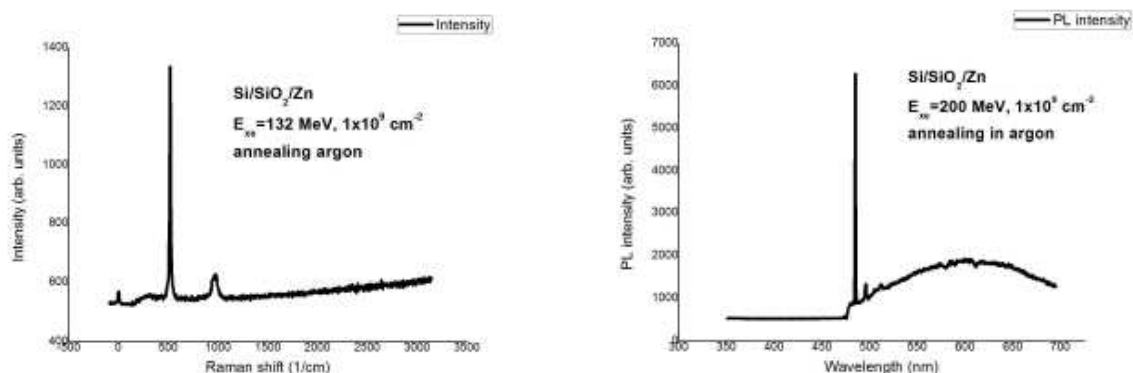
Как видно из реализаций на рисунке 11 (а,б), спектры Рамановского рассеяния в обоих случаях показывают пик, соответствующий кремнию [14], данный пик узкий, а значит аморфизации структуры не наблюдается. По другому спектр Рамановского рассеяния выглядит после отжига. Мы провели отжиг в двух средах - воздухе и аргоне.



а)

б)

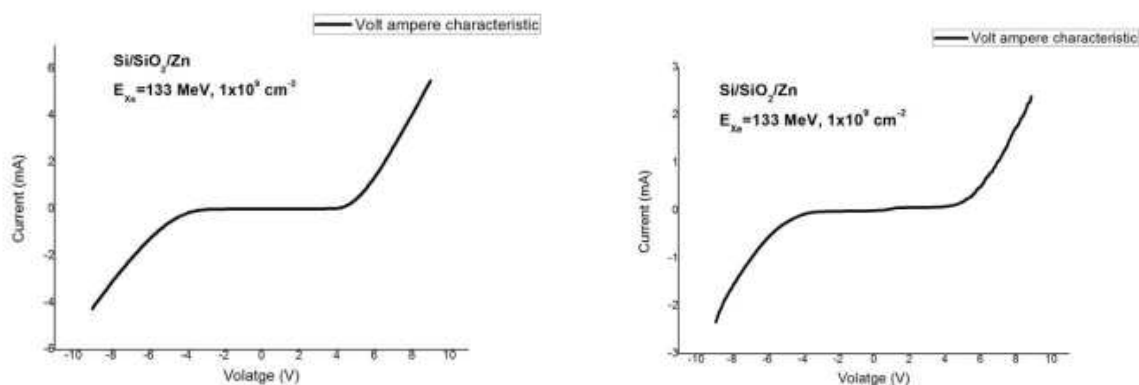
Рис. 12. Спектры Рамановского рассеяния для структуры Si/SiO₂/Zn (Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²), при комнатной температуре с химическим (а), электрохимическим (б) методами осаждения после отжига в воздухе.



а) б)

Рис. 13. Спектры Рамановского рассеяния для структуры Si/SiO₂/Zn (Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²), при комнатной температуре с химическим (а), электрохимическим (б) методами осаждения после отжига в аргоне.

На приведенных выше рисунках 12-13 (а,б) показаны реализации спектра Рамановского комбинационного рассеяния структур Si/SiO₂/Zn после отжига в воздухе и аргоне. Отжиг проводился при температуре 250⁰С в кислороде в течение 3 часов, в аргоне в течение 30 минут. Как видно из рисунков, на всех спектрах есть пик, соответствующий кремнию 517 см⁻¹, а 539 см⁻² соответствует спектру Рамановского рассеяния ZnO [14,15], пик 517 см⁻¹ имеет тенденцию к расширению, что говорит об аморфизации структуры. Резкий подъем спектра указывает на наличие люминесценции.



а) б)

Рис. 14. Вольт-амперная характеристика структуры Si/SiO₂/Zn (Xe, 133 МэВ, 1×10⁹ см⁻²) при комнатной температуре с химическим (а), электрохимическим (б) методами осаждения.

Для проведения измерений вольт амперных характеристик на исследуемые структуры (Si/SiO₂/Zn) наносились алюминиевые электроды посредством термического напыления. Данный метод был выбран в связи с тем, что он обеспечил омичность контакта, повторяемость результатов и механическую устойчивость. Вольт амперные характеристики измерялись в режиме постоянного напряжения от -9 до 9 В с шагом 0,5 В по специальной схеме универсальной станции NI ELVIS II⁺. На рисунке 14 (а,б) представлены вольт-амперные характеристики структуры Si/SiO₂/Zn. Как видно из представленных реализаций характеристики качественно подобны друг другу и симметричны при обоих направлениях тока. Вольтамперные характеристики проявляют зависимости характерные для двухбарьерных структур, свидетельствуя о наличии барьеров Шотки в области контакта слоя ZnO с кремниевой подложкой [16,17].

Заключение

В данной работе мы получили слои ZnO в наноразмерных каналах структур SiO₂/Si посредством химического и электрохимического осадений.

Посредством сканирующей электронной и атомно силовой микроскопии была изучена морфология поверхности структур Si/SiO₂/Zn. Из полученных снимков видно, что поры имеют

правильную округлую форму, а полученные, посредством химического вытравливания пор наноканалы селективно заполнены слоями ZnO. Из полученных профилей и снимков изображений сканирующей электронной микроскопии дана оценка глубин и размеров заполненных слоями ZnO наноразмерных каналов. Выбран метод нанесения контактов для структур Si/SiO₂/Zn и были измерены люминесценция, спектры Рамановского рассеяния и вольт амперная характеристика.

Работа выполнена по гранту МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dallanora A., Marcondes D.A., Bermudez T.L., Fichtner G.G., Trautmann C., Toulemonde M., Papaleo R.M. // J. Appl. Phys. – 2008. – 104. – P. 024307.
- [2] Nuclear Tracks in Solids/Ed.R.L.Fleischer.Berkeley:Univ. California Press, 1975 – P.23-27.
- [3] Sigrist A., Balzer R.//Helv.Phys. Acta. 1977V. 50. P. 75.
- [4] Jensen ., Skupinski M., Razpet A., Possnert G.// Nucl. Instr. and Meth. B. 2000 V.166/167 p.903.
- [5] Toulemonde M., Meftah A., Brisard F., Costantini J. M., Dooryhee E., Hage-Ali M., Hervieu M., Stoquert J. P., Studer F. Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism. //Physical review. B, Condensed matter – 1994.- 49(18).12457.
- [6] Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D. et al// Nucl. Instr. Methods. B. 2008. V. 266. P. 1642.
- [7] Fujimaki M., Rocksthul C., Wang X. et al. //Opt. Exp. 2008.v V.16 P.64068.
- [8] Ferting N., Blick R.H., Berhends J.C. // Biophys. J. 2002. V 18. P. 3056.
- [9] Stolterfolt N., Hellhammer R., Juhasz Z. et al. // Phys. Rev. A. 2010. V 82 P. 245.
- [10] Spohr R. Ion tracks and micro technology: principles and applications. Germany, Wisbaden: Viweg Verlag, 1990 272 p.
- [11] J. Hopfield, J. Appl. Phys. Chem. Solid 10 (1959) 110.
- [12] K. Vanhensden, W. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7983.
- [13] M.H. Huang, S.Mao, H. Feik, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang . Science 292 (2001) 1897.
- [14] M. Rajalakshmi, A.K. Arora, B.S. Bendre, S.Mahamuni, J. Appl. Phys. 87 (2000)2445.
- [15] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. 142 (1966) 570.
- [16] Mead, C.A. Fermilevel position at metal-semiconductor interfaces / C.A. Mead, W.G. Spidzer // Phys. Rev. –1964. – Vol. 134, №3. – P. 345.
- [17] Thanailakis, A. Transition-metal contacts to atomically clean silicon / A. Thanailakis, A. Rasul // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1976. – Vol. 9, № 2. – P. 337.

Альжанова А.Е., Даулетбекова А. К., Акилбеков А.Т., Здоровец М.В., Машенцева А.А.

Наноөлшемді каналдарда химиялық және электрохимиялық әдістерімен ZnO қабаттар алу үшін SiO₂/Si құрылымдарда тұндыру.

Түйіндеме. Бұл мақалда біз наноөлшемді каналдарда химиялық және электрохимиялық әдістерімен ZnO қабаттар (нанокластерлер) алу үшін SiO₂/Si құрылымдарда тұндыру өндірілді. Si/SiO₂/Zn құрылымдарының бетінің морфологиясының және сол құрылымдардың люминесценциясы және вольт ампердік сипаттамасы өлшеуі істедік.

Түйінді сөздер: нанопористік материал, кремний диоксиды, иондық саулendirу, трек, нанокластер.

Alzhanova A. Ye., Dauletbekova A.K., Akilbekov A.T., Zdorovets M.V., Mashentseva A.A.

Obtaining of ZnO layers in the nanoscale channels of the structures SiO₂/Si by chemical and electrochemical deposition techniques.

Summary. Were obtained ZnO layers (nanoclusters) in the nanoscale channels of the structures SiO₂/Si by chemical and electrochemical deposition. Was investigated the surface morphology of the samples Si/SiO₂/Zn and measured luminescence and the volt ampere characteristic of the obtained structures.

Key words: nanoporous material, silicon dioxide, ion irradiation, track, nanocluster.