

PACS 72.20.My, 73.40.-c, 73.63.-b

**ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Si/SiO₂/(Cu/Ni)
И ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ*****С.Е. Демьянов, Е.Ю. Каниуков***

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. П.Бровки, д. 19
E-mail: demyanov@physics.by

Заключение совета рецензентов: 08.07.11 Заключение совета экспертов: 10.07.11 Принято к публикации: 12.07.11

С использованием технологии треков быстрых тяжелых ионов сформирована структура пористый диэлектрик на полупроводнике с двумя слоями металла (медь/никель) в порах. Изучение ее электрофизических характеристик в слабых магнитных полях при комнатных температурах позволило обнаружить положительный магнеторезистивный эффект, уменьшающийся с увеличением напряжения на структуре. Показана возможность создания сенсора магнитного поля, управляемого напряжением или током.

Ключевые слова: ионно-трековая технология, поры, наноструктуры, механизмы проводимости, магнетосопротивление, сенсор магнитного поля.

**FORMATION OF Si/SiO₂/(Cu/Ni) HETEROSTRUCTURE
AND CHARGE TRANSFER PROCESSES IN WEAK MAGNETIC FIELDS*****S.E. Demyanov, E.Yu. Kaniukov***

Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus
19 P.Brovka str., Minsk, BY-220072, Belarus
E-mail: demyanov@physics.by

Referred: 08.07.11 Expertise: 10.07.11 Accepted: 12.07.11

A two-layer metal structure (copper/nickel) in pores in the dielectric layer on semiconductor is formed by means of the swift heavy ion track technology. Investigations of electrical characteristics of the Si/SiO₂/(Cu/Ni) heterostructures in weak magnetic fields were carried out.

Positive magnetoresistive effect which decreases with increasing voltage has been detected. Possibility of creation of a magnetic field sensor being controlled by voltage or current is demonstrated.

Keywords: ion-track technology, pores, nanostructure, conductivity mechanisms, magnetoresistance, magnetic field sensor.



*Сергей Евгеньевич
Демьянов*

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, доцент, зав. отделом криогенных исследований НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Образование: ВПИ (1975 г.).

Область научных интересов: электронная структура и квантовые эффекты на поверхности Ферми металлов; низкотемпературные анизотропные механизмы рассеяния электронов проводимости и резистивные свойства металлов; механические свойства металлов при низкотемпературной пластической деформации; разработка и оптимизация эксплуатационных характеристик гиперпроводников; разработка и создание мощных гиперпроводящих электромагнитных систем с жидководородным охлаждением; явления электропереноса в наноразмерных гетероструктурах.

Публикации: более 300.



Игорь Юрьевич
Канюков

Сведения об авторе: м.н.с. отдела криогенных исследований НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Образование: БрГУ (2006 г.)

Область научных интересов: создание наноструктур на основе кремниевой технологии с использованием метода треков быстрых тяжелых ионов и изучение их электрофизических характеристик в условиях экстремальных внешних воздействий; разработка магниточувствительных сенсоров для аппаратуры космического применения; изучение гетероструктур с углеродосодержащими композитами и создание на их основе полевых наноэлектронных эмиттеров и газовых сенсоров; получение электротехнических устройств микронного масштаба на гибкой полимерной основе и изучение их эксплуатационных характеристик.

Публикации: более 40.

Введение

Наноструктурированные материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества со свойствами, не характерными для материалов с мезоскопическими или микроскопическими размерами. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных нанокластеров, так и их коллективным поведением [1–3]. Они находят широкое применение в биомедицине, химии, физике, электронике и материаловедении, эта область применения постоянно расширяется, что способствует активному поиску способов создания систем с различным типом наноразмерных включений [4–8].

Естественные условия для получения таких систем реализуются при использовании пористой диэлектрической матрицы на полупроводнике, для создания которой целесообразно использовать технологию треков быстрых тяжелых ионов [9–11]. Данная технология дает возможность создавать поры в слое оксида кремния, впоследствии заполняемые различными материалами, что органично адаптирует получаемую гетероструктуру к стандартной кремниевой технологии [11–13]. Осаждение металлов в поры, формирующиеся в результате облучения и последующего травления треков, позволяет создать структуру металл–диэлектрик–полупроводник [14–15]. В подобных структурах отмечается целый ряд необычных физических эффектов, среди которых одним из наиболее интересных является магнитосопротивление [16–18]. Было показано, что наибольшие значения магниторезистивного эффекта достигаются в образцах с чередующимися слоями ферромагнитного и пара/диамагнитного металлов [19–21].

Перспективы использования вышеуказанных структур, в том числе $n\text{-Si/SiO}_2\text{/(Cu/Ni)}$, в качестве чувствительного к магнитному полю элемента сенсорных устройств обуславливают необходимость детального исследования процессов переноса заряда в подобных системах. И особенно важна для широ-

кого практического применения их чувствительность в области слабых магнитных полей в климатическом диапазоне температур.

Способ формирования гетероструктуры

При создании гетероструктуры $n\text{-Si/SiO}_2\text{/(Cu/Ni)}$ в качестве подложек использовались промышленно выпускаемые монокристаллические пластины $n\text{-Si}$ марки КЭФ 4,5 с ориентацией в плоскости (100). Аморфный оксид кремния толщиной 700 нм формировался путем термического (пирогенного) окисления. Стохастически распределенные высокодефектные области (латентные треки) в слое SiO_2 создавались при облучении быстрыми тяжелыми ионами $^{238}\text{U}^{28+}$ с флюенсом $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ и энергией 350 МэВ, достаточной для «прошивки» слоя диэлектрика. Ионы $^{238}\text{U}^{28+}$ не образовывали в кремнии стабильных высокодефектных областей вследствие эпитаксиального восстановления поврежденных участков за 10^{-8} с [22]. Введенное количество атомов урана на много порядков меньше концентрации примеси фосфора в $n\text{-Si}$, вследствие чего сопротивление кремниевой подложки остается неизменным. Травление в плавиковой кислоте облученных образцов приводило к образованию сквозных (до поверхности Si) пор с одновременным уменьшением толщины SiO_2 до 400 нм из-за того, что в областях латентных треков травление происходило со скоростью, превосходящей в 2,5–3 раза скорость травления необлученных участков [10, 15].

Далее в порах диоксида кремния создавалась двухслойная металлическая структура при поочередном осаждении Cu и Ni. Для этого электрохимическим методом из раствора 0,5 моль/л H_3BO_3 + 0,005 моль/л CuSO_4 осаждалась медь, заполнявшая половину объема пор. После промывки образцы помещались в ячейку для осаждения никеля из раствора 0,5 моль/л H_3BO_3 + 0,5 моль/л NiSO_4 в среднем до полного заполнения пор. Схематическое изображение готовой гетероструктуры представлено на рис. 1.

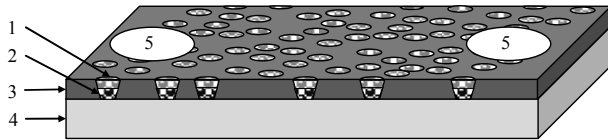


Рис. 1. Схема гетероструктуры $n\text{-Si/SiO}_2\text{/(Cu/Ni)}$ с контактами для измерения электрофизических свойств: 1, 2 – металл в порах (1 – никель, 2 – медь); 3 – слой SiO_2 ; 4 – Si; 5 – электроды

Fig. 1. The diagram of the $n\text{-Si/SiO}_2\text{/(Cu/Ni)}$ heterostructure with contacts for measurements of electrical properties: 1, 2 – the metal in the pores (1 – nickel, 2 – copper); 3 – layer SiO_2 ; 4 – Si; 5 – electrodes

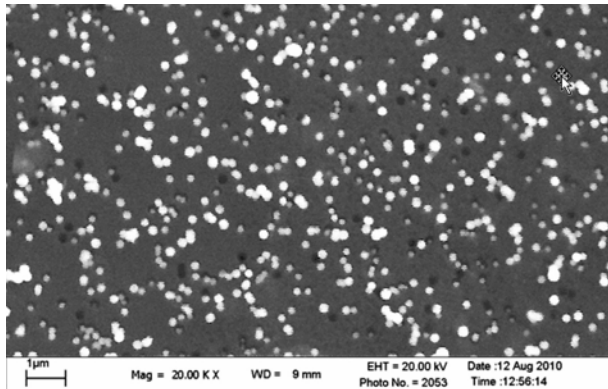


Рис. 2. Изображение растровой электронной микроскопии гетероструктуры при сканировании электронным лучом перпендикулярно к поверхности образца. Увеличение 20 000 X

Fig. 2. Scanning electron microscopy image of the heterostructure at the electron beam scanning perpendicular to the specimen surface. Magnification 20 000 X

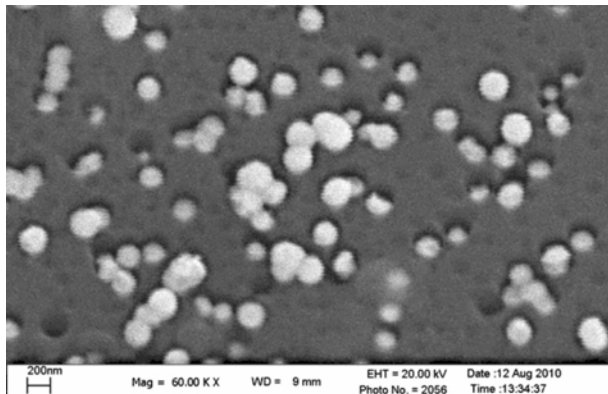


Рис. 3. Изображение растровой электронной микроскопии поверхности гетероструктуры при сканировании под углом 30° . Увеличение 60 000 X

Fig. 3. Scanning electron microscopy image of the heterostructure at the electron beam scanning by the angle of 30° to the specimen surface. Magnification 60 000 X

Изучение морфологии поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии на микроскопе «LEO-1455VP» показало, что на поверхности SiO_2 не образуется сплошной пленки, т.е. металлы первого и второго слоя осаждаются селективно, с неравномерным заполнением пор по высоте (рис. 2, 3). При анализе результатов видно, что плот-

ность заполненных металлом треков на единицу площади коррелирует по порядку величины с флюенсом облучения $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, однако имеет меньшие значения $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$. Такое различие связано с тем обстоятельством, что оксид кремния, как и все аморфные вещества, обладает неоднородной плотностью. В результате при травлении не все латентные треки преобразуются в поры на всю толщину SiO_2 , поэтому часть из них остается незаполненной. Оценка среднего диаметра пор дает величину $\sim 200 \text{ нм}$ со средним расстоянием между ними $\sim 700 \text{ нм}$.

Исследование электрофизических свойств гетероструктур проводилось двухзондовым методом на образцах размером $10 \times 3 \text{ мм}$. Для получения омичных и механически надежных контактов на поверхность образцов при помощи ультразвуковой пайки наносились индиевые электроды (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

Из строения гетероструктуры $n\text{-Si/SiO}_2\text{/(Cu/Ni)}$ логично предположить, что перенос заряда между электродами будет осуществляться по схеме металл–полупроводник–металл, причем металл будет заряжаться отрицательно, а полупроводник n -типа – положительно. При установлении зарядового равновесия между металлом и полупроводником на границе раздела возникает контактная разность потенциалов и энергетические зоны в этой области претерпевают изгиб, в результате чего на границе раздела металл–полупроводник образуется барьер Шоттки. Для определения его влияния на электрофизические свойства проводились измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) при комнатной температуре в режиме постоянного напряжения с последующей регистрацией тока в слабых поперечных магнитных полях до $0,13 \text{ Тл}$.

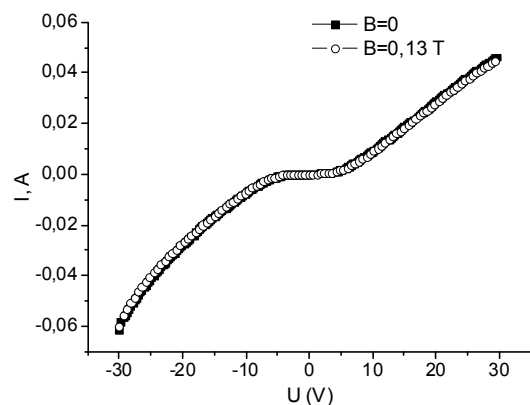


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики в магнитном поле $0,13 \text{ Тл}$ и без поля

Fig. 4. Current-voltage characteristics in magnetic field of $0,13 \text{ T}$ and without the field

Из рис. 4 видно, что ВАХ проявляют зависимости, типичные для структур с барьером Шоттки, а их симметрия при обоих направлениях тока свидетельствует

о наличии двойного барьера при переносе заряда. При движении носителей заряда электроперенос должен частично осуществляться через металлические кластеры в порах (~20–25% пути между электродами), а между порами – в приповерхностных слоях кремния, основной вклад в проводимость которого вносят электроны, находящиеся на верхних энергетических уровнях зоны проводимости Si. Детальное рассмотрение этих процессов дано в работе [13].

Для наглядного представления результатов действия магнитного поля на перенос заряда на рис. 5 приведены зависимости $I(U)$ при высоких напряжениях, из которых следует, что с увеличением магнитного поля уменьшается ток в гетероструктуре, т.е. имеет место положительное магнитосопротивление (ПМС). Его проявление связано с туннельным эффектом на границе из чередующихся магнитных (Ni) и немагнитных (Cu) металлических кластеров в порах, который в структурах Si/SiO₂ с порами, заполненными только Ni, не наблюдался [13].

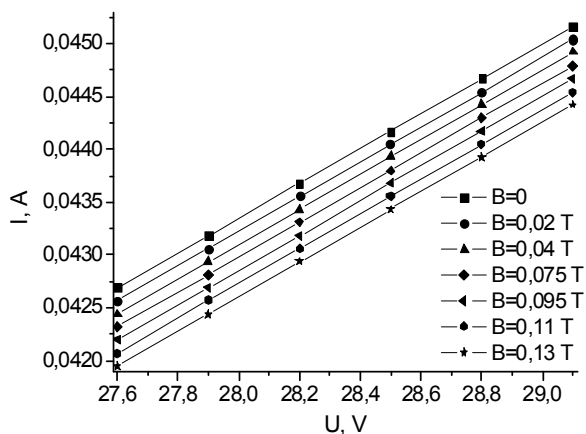


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики в магнитных полях до 0,13 Тл при высоких напряжениях

Fig. 5. Current-voltage characteristics in magnetic fields up to 0,13 T at high voltages

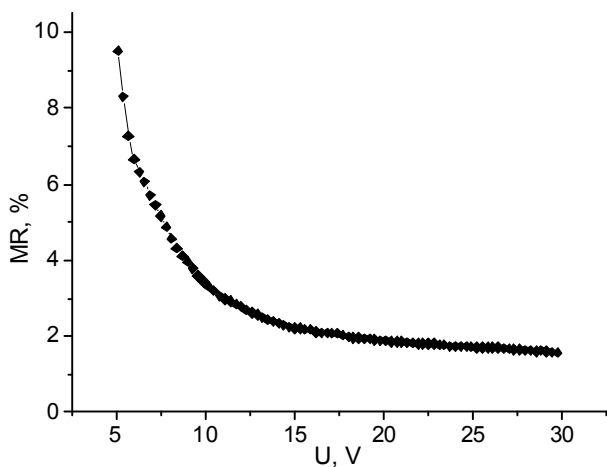


Рис. 6. Зависимость магнитосопротивления от величины электрического напряжения в магнитном поле 0,13 Тл

Fig. 6. The dependence of the magnetoresistance on the electric voltage in the magnetic field 0,13 T

Исследованные зависимости магнитосопротивления от величины приложенного напряжения в диапазоне U , где ВАХ имеют практически линейный характер, свидетельствуют об экспоненциальном уменьшении на порядок величины ПМС-эффекта с ростом напряжения (рис. 6). Такая закономерность обусловлена тем, что при увеличении напряжения возникает электрический пробой, приводящий к необратимому процессу сварки слоев Ni и Cu и, соответственно, к токопереносу, близкому к обычному биметаллу либо сплаву.

Природа появления ПМС в результате туннелирования электронов между слоями металлов может быть интерпретирована при анализе полевых зависимостей магнитосопротивления (рис. 7). В области напряжений выше 15 В имеет место слабый линейный рост магнитосопротивления с полем, тогда как при уменьшении U угол наклона кривых увеличивается одновременно со степенью нелинейности при возрастании поля. Это означает, что при напряжениях, позволяющих реализовать условия туннельного механизма переноса заряда между слоями металлов, за счет поляризации спинов электронов в кластерах Ni из процесса проводимости исключается часть носителей заряда, что в условиях магнитного поля приводит к увеличению сопротивления структуры в целом.

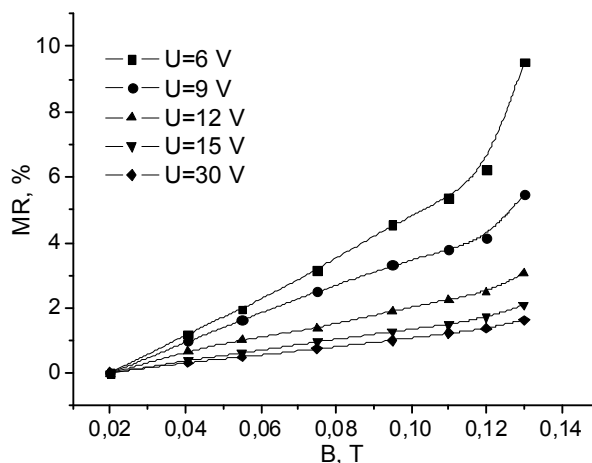


Рис. 7. Полевые зависимости магнитосопротивления для некоторых значений электрического напряжения

Fig. 7. Field dependence of magnetoresistance for several voltage values

Такая зависимость магнитосопротивления от поля и напряжения свидетельствует о перспективности использования гетероструктур n -Si/SiO₂ с чередующимися слоями металлов в порах в качестве чувствительного к магнитному полю элемента сенсорных устройств, функционирующих в области слабых магнитных полей в климатическом диапазоне температур. Важно, что такой элемент является управляемым и его чувствительностью можно варьировать, изменяя прикладываемое напряжение или ток. Применение гетероструктуры Si/SiO₂/(Cu/Ni) может упростить схему, содержащую магниточувствительные

элементы, так как в основу работы такой структуры заложена зависимость электросопротивления от магнитного поля, что позволяет упростить схему подключения.

Заключение

Представлены данные о формировании гетероструктуры n -Si/SiO₂ со слоями Cu и Ni в порах аморфного оксида кремния и результаты исследования ее электрических и магниторезистивных свойств в слабых магнитных полях при комнатных температурах.

Показано, что технология треков быстрых тяжелых ионов дает возможность создавать поры наноразмерного масштаба в SiO₂, что органично адаптирует такую гетероструктуру к стандартной кремниевой технологии. Выбранный метод электрохимического осаждения приводит к селективному заполнению пор поочередно Cu и Ni.

Исследования вольт-амперных характеристик свидетельствуют, что при малых напряжениях они проявляют зависимости, типичные для структур с барьером Шоттки, а их симметрия при обоих направлениях тока говорит о наличии двойного барьера при переносе заряда. При приложении поперечного магнитного поля в линейной области ВАХ наблюдается туннельное магнитосопротивление, уменьшающееся с ростом напряжения. Показано, что такой механизм переноса заряда между слоями металлов определяется поляризацией спинов электронов в кластерах Ni и часть носителей заряда выбывает из процесса проводимости.

Проведенные исследования гетероструктуры n -Si/SiO₂/(Cu/Ni) дают основания считать ее перспективной в качестве рабочего элемента сенсора магнитного поля, управляемого величинами напряжения или тока.

Авторы признательны Е.А. Стрельцову и Д.К. Иванову (БГУ) за проведение электрохимического осаждения меди и никеля в ионные треки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке НТП Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» («Нанотехнология-СГ», задание № 4.2.1).

Список литературы

1. Jortner J. and Ratner M. Molecular electronics: A "Chemistry for the 21st century" monograph. Oxford, U.K.: Blackwell Science Ltd. 1997.
2. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Микро- и наноконтактное взаимодействие твердых тел // Природа. 2003. № 4. С. 60–68.
3. Огнев А.В., Самардак А.С. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 4 (128). С. 70–80.
4. Тарнавский Г.А. На пути в нанoeлектронику: возможные точки роста // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8 (97). С. 7–8.

5. Теплова Т.Б. Физико-технологические принципы получения нанометрового рельефа поверхности при обработке твердых хрупких материалов электронной техники // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 7 (96). С. 33–37.

6. Кожитов Л.В., Косушкин В.Г., Крапухин В.В., Пархоменко Ю.Н. Технология материалов микро- и нанoeлектроники. М.: МИСиС, 2007.

7. Травкин Н.Н. Молекулярная технология – основа создания нанoeлектроники // Инженерная физика. 2003. № 5. С. 42–44.

8. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. 2004. Т. 34, № 10. С. 951–956.

9. Реутов В.Ф., Дмитриев С.Н. Ионно-трековая нанотехнология // Российский химический журнал (Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5. С. 74–80.

10. Fink D. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers // Springer Series in Materials Science, Heidelberg. 2004. Vol. 63. P. 391.

11. Sinha D., et al. TEMPOS Structures with Gold Nanoclusters // Radiation Effects and Defects in Solids. 2004. Vol. 159, No. 8-9. P. 517–533.

12. Каниюков Е.Ю., Демьянов С.Е., Разработка низкотемпературных сенсоров магнитного поля на основе гетероструктур Si/SiO₂/Ni // Приборы и методы измерений. 2011. № 2. С. 10–16.

13. Каниюков Е.Ю., Демьянов С.Е., Особенности электропереноса в наноструктурах Si/SiO₂/Ni в сильных магнитных полях // Материаловедение. 2010. № 6. С. 53–58.

14. Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Belonogov E.K. Nanostructures of Si/SiO₂/Metal Systems with Tracks of Fast Heavy Ions // Bulletin of the RAS: Physics. 2008. Vol. 72, No. 9. P. 1193–1195.

15. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K., Streltsov E.A., Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Fink D. Electrochemical Deposition of Ni and Cu onto Monocrystalline n -Si(100) Wafers and into Nanopores in Si/SiO₂ Template // Journal of Materials Science. 2007. Vol. 42, No. 22. P. 9163–9169.

16. Варфоломеев А.Е., Седова М.В. Эффект большого положительного магнитосопротивления в слабых магнитных полях в металл-диэлектрических наноконструкциях // ФТТ. 2003. Т. 45, № 3. С. 500–504.

17. Андреев А.С., Березовец В.А., Грановский А.Б. и др. Инверсное магнитосопротивление в магнитных гранулированных композитах (FeCoB)(Al₂O₃) // ФТТ. 2003. Т. 45, № 8. С. 1446.

18. Sankar S., Berkowitz A.E., Smith D.J. Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, No. 21. P. 14273–14278.

19. Dionde A., Meier J.P., Doudin B., Anserment J.Ph. Giant magnetoresistance of nanowires of multilayer // Appl. Phys. Letters. 1994. Vol. 65 (23). P. 3019–3021.

20. Baibich M.N., et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61, No. 21. P. 2472–2475.

21. Ведяев А.В., Грановский А.Б. Гигантское магнитосопротивление // Природа. 1995. № 8. С. 2–79.

22. Fink D., et al. Ion track-based electronic elements // Nuclear Instruments and Methods. 2004. B 218. P. 355–361.