

УДК 537.311.322: 621.763

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В НАНОСТРУКТУРАХ Si/SiO₂/Ni В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Е.Ю. Каниуков, С.Е. Демьянов

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19,
220072 г.Минск, Беларусь, e-mail: kaniukov@physics.by, +375297951279

С использованием метода треков быстрых тяжелых ионов создана структура n-Si/SiO₂/Ni, которая в дальнейшем исследована методами СЭМ и АСМ. При проведении комплекса исследований электрофизических и гальваномагнитных свойств определены механизмы проводимости, доминирующие в различных интервалах температур. В области низких температур (18 – 35 К) обнаружено магнетосопротивление достигающее 10 (1000 %).

Треки быстрых тяжелых ионов, исследование наноструктур методами СЭМ и АСМ, механизмы проводимости, магнетосопротивление, наноструктуры.

В настоящее время интенсивно развиваются такие методы, как молекулярно-лучевая эпитаксия, различные виды литографии, осаждение из жидкой фазы и расплавов и многие другие, в связи с постоянным поиском способов создания структур нанометрового масштаба. Менее известен и сравнительно недавно развивается метод быстрых тяжелых ионов, который связан с облучением различных материалов ионами с высокими энергиями [1-2]. Данное воздействие приводит к формированию в веществе узких протяженных областей радиационного повреждения, которые получили название «ионные треки». Последующее травление данных треков позволяет сформировать микро- и нанопоры, которые могут

иметь цилиндрическую или коническую форму и размеры от 10 нм в зависимости от параметров облучения, условий травления, а также типа подложки [3].

В связи с широким использованием кремниевой технологии перспективно создание структур на подложке кремния с его оксидом, содержащим ионные треки, в которых посредством метода электрохимического осаждения формируются однородные композиции или многослойные структуры с чередующимися слоями из ферромагнитных и немагнитных металлов [4]. Результаты исследования таких структур могут стать основой для разработки различных электронных устройств, обладающих нелинейными вольт-амперными характеристиками [3-4]. Для оценки перспективности таких структур необходимо иметь четкое представление о механизмах электропереноса в системах Si/SiO₂/металл в треках, а также о поведении данных структур в присутствии магнитного поля в широком интервале температур.

Для создания структуры Si/SiO₂/металл в качестве подложек использовались монокристаллические пластины n-Si. Оксид кремния на них формировался путем термического окисления, после чего латентные ионные треки в слое SiO₂ создавались путем облучения ионами ¹⁹⁷Au²⁶⁺ с энергией 350 МэВ и флюенсом 5·10⁸ см⁻². Последующее травление образцов в плавиковой кислоте приводило к образованию стохастически распределенных пор в оксиде кремния в виде усеченных конусов с диаметрами оснований 150-250 нм на поверхности SiO₂ и 100-200 нм на границе с Si. Их высота соответствовала толщине слоя SiO₂, которая после травления составляла порядка 200 нм. Более подробно процесс создания и исследования систем оксид кремния с протравленными треками на кремнии представлен в работах [1, 3-5].

В данной работе изучались структуры с никелем, являющимся модельным ферромагнитным металлом с высокой степенью спиновой

поляризации электронов проводимости. Осаждение никеля в треки проводилось электрохимическим методом из электролита 0,5 моль/л H_3BO_3 + 0,5 моль/л NiSO_4 , при потенциале электрода минус 1 В в течение 60 сек [6].

Структура образцов с кластерами металлов в порах изучалась на оптическом микроскопе «MICRO 200-01», сканирующем электронном микроскопе «LEO-1455VP» и атомном силовом микроскопе «Solver P47».

При подготовке к измерениям вольт-амперных характеристик (ВАХ) на поверхность образцов, содержащих заполненные металлом поры, методом ультразвуковой пайки наносились индиевые электроды. Данный метод нанесения электродов обеспечил омичность контакта, его механическую прочность и, соответственно, повторяемость результатов. Схематическое изображение структуры с нанесенными контактами представлено на рисунке 1.

При таком расположении контактов проводились измерения ВАХ в режиме постоянного напряжения в интервале от -7 до 7 В с шагом 0,5 В. Кроме этого ВАХ в интервале температур 4-300 К и в поперечных магнитных полях до 12 Тл измерялись в режиме заданного тока на универсальной измерительной системе с рефрижератором замкнутого цикла фирмы „Cryogenic Limited“.

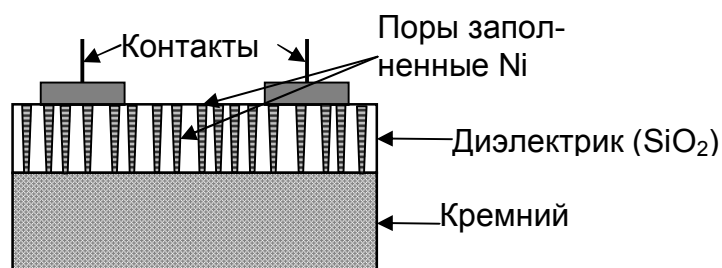


Рисунок 1 – Общий вид структуры и схема расположения контактов.

Изучение морфологии поверхности образцов n-Si/SiO₂/Ni при помощи оптической микроскопии показало, что в результате электрохимического осаждения никеля он не образует сплошной пленки на

поверхности SiO_2 . Для анализа же структуры полученных образцов, использовался метод сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом. Оценка распределения никеля осуществлялась сканированием поверхности оксида кремния по заданной линии (рис. 2а), при этом пики на рисунке 2б соответствуют пересечению линий сканирования с заполненными порами. Полученный спектр подтверждает, что никель осаждается исключительно в ионные треки в виде кластеров, не формируя пленку на поверхности слоя SiO_2 [6-7].

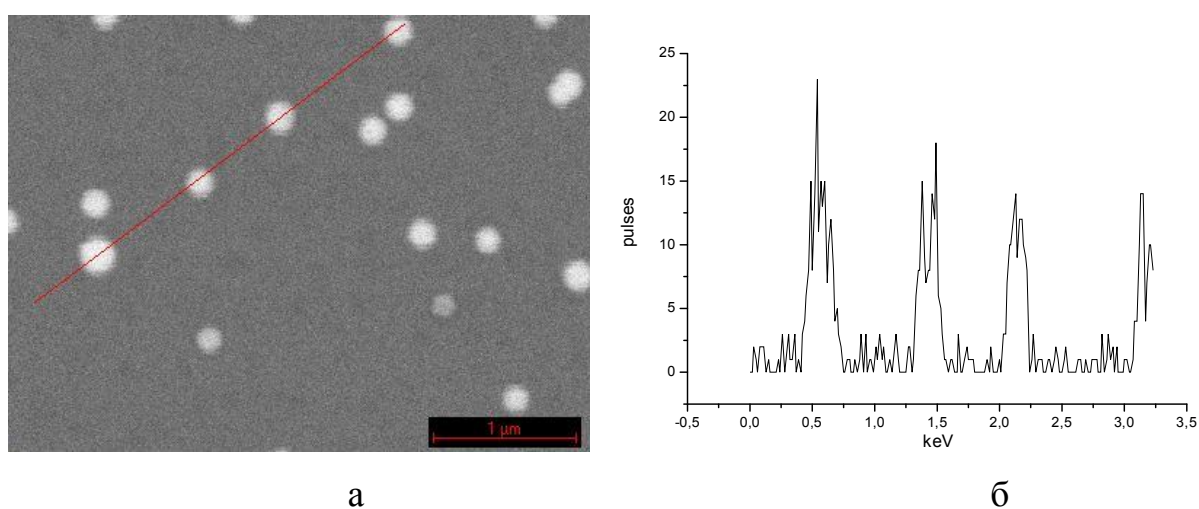


Рисунок 2 — Изображения сканирующей электронной микроскопии (а) с рентгеноспектральным микроанализом поверхности исследуемой структуры при сканировании вдоль заданной линии в режиме детектирования никеля (б).

Изображения, представленные на рисунке 3, получены при сканировании поверхности исследуемой структуры на атомно-силовом микроскопе. В части «а» данного рисунка представлен скан поверхности, из которого можно оценить латеральные размеры пор, которые лежат в интервале 150-250 нм, плотность их распределения ($\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$), а также определить среднее расстояние между порами ($\sim 500 \text{ нм}$). На рисунке 3б представлена гистограмма распределения глубин осажденного металла, которая показывает, что наиболее вероятная глубина залегания металла составляет $\sim 70 \text{ нм}$, что соответствует заполнению поры примерно

наполовину. При этом ширина пика указывает на то, что большинство пор заполнено в одинаковой степени. Изометрическое изображение поверхности структуры, представленное на рисунке 3в, дает наглядное представление о профиле поверхности и степени заполнения пор и подтверждает, что максимальная глубина осаждения Ni относительно поверхности SiO₂ составляет ~ 70 нм.

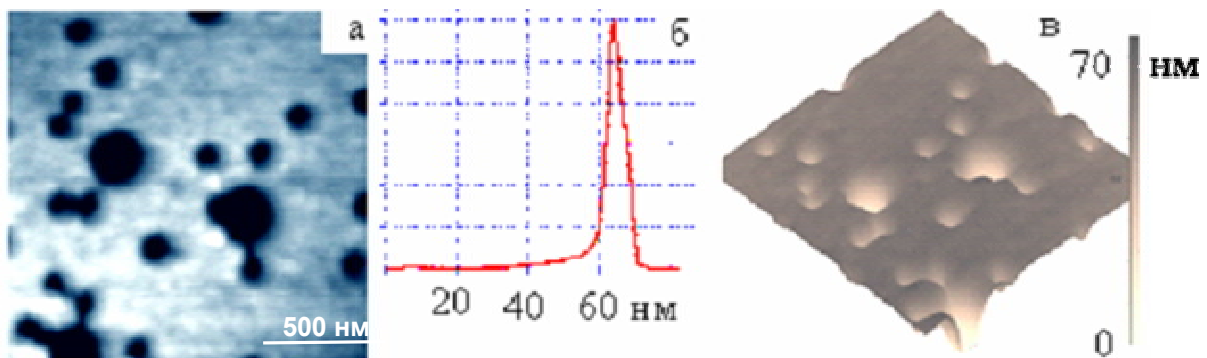


Рисунок 3 – Скан поверхности структуры Si/SiO₂/Ni методом АСМ: а) топология поверхности; б) гистограмма распределения глубин осаждения Ni относительно поверхности SiO₂; в) изображение профиля поверхности.

Анализ профилей рельефа вдоль выбранных линий 1, 2, 3 (рис. 4) свидетельствует, что поверхность металла в треках относительно плоская с достаточно однородным и плотным заполнением пор.

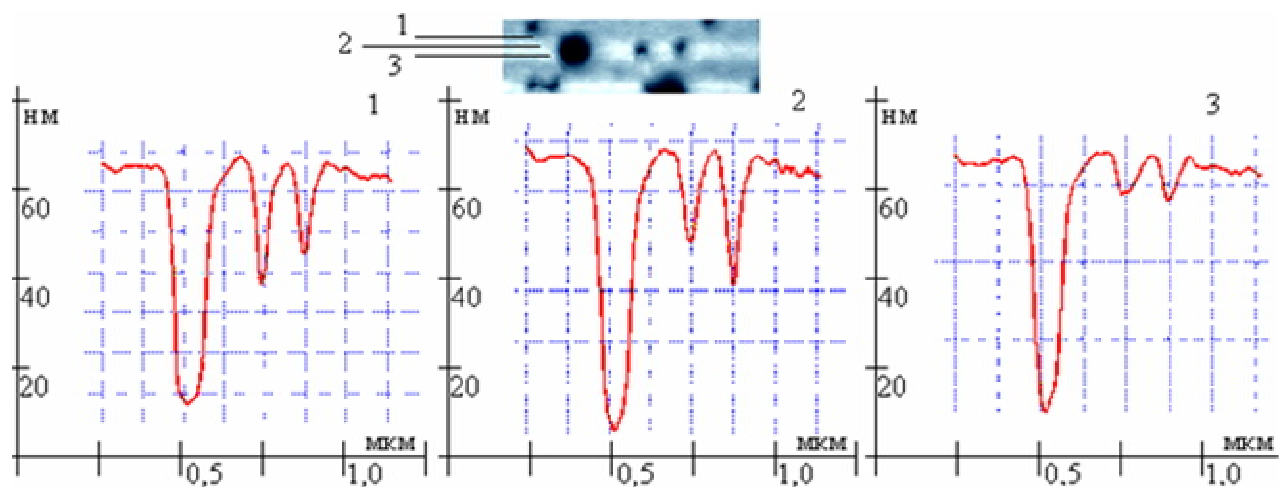


Рисунок 4 – Сканирование поверхности образца Si/SiO₂/Ni с частично заполненными треками вдоль выбранной линии методом АСМ. 1, 2, 3 – профили рельефа, соответствующие секущим.

На рисунке 5 представлены вольт-амперные характеристики структуры между контактами в геометрии рисунка 1, что соответствует протеканию тока по схеме металл-полупроводник-металл. Характеристики симметричны при обоих направлениях тока, и ВАХ проявляют зависимости характерные для двухбарьерных структур, свидетельствуя о наличии барьеров Шоттки в области контакта металлических кластеров с кремниевой подложкой.

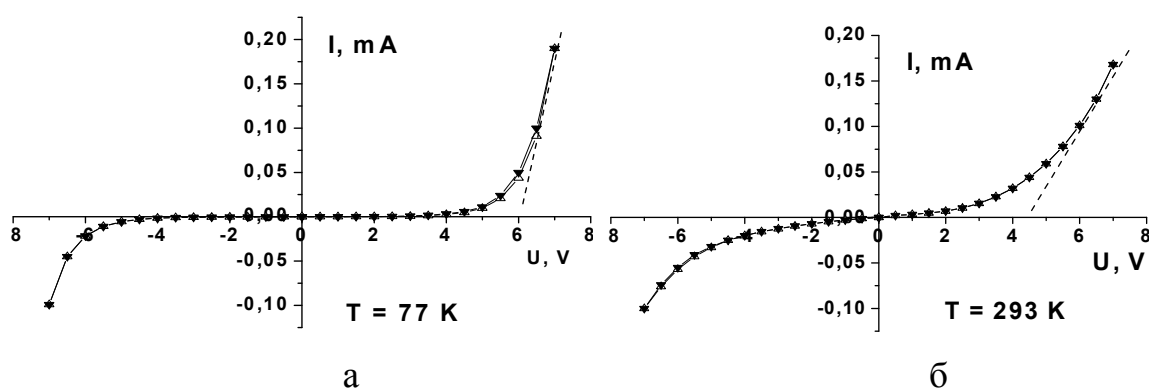


Рисунок 5 — Вольт-амперные характеристики образцов с кластерами никеля в ионных треках при температуре жидкого азота (а) и комнатной температуре (б).

Как видно из сравнения рисунков 5а и 5б, зависимости качественно подобны друг другу, но при азотных температурах нелинейность ВАХ проявляется при более высоких напряжениях и имеет более резкий характер, что связано с более высоким сопротивлением на барьере. Это объясняется тем, что с ростом температуры электроны в полупроводниковом слое, вблизи барьера Шоттки, возбуждаются на более высокие энергетические уровни и, соответственно, вероятность туннельного прохождения барьера возрастает (рис.6). Кроме того, из наклона касательных к ВАХ хорошо видно, что сопротивление объемной

части образцов, включенной последовательно барьерному сопротивлению, существенно больше при азотной температуре, чем при комнатной.

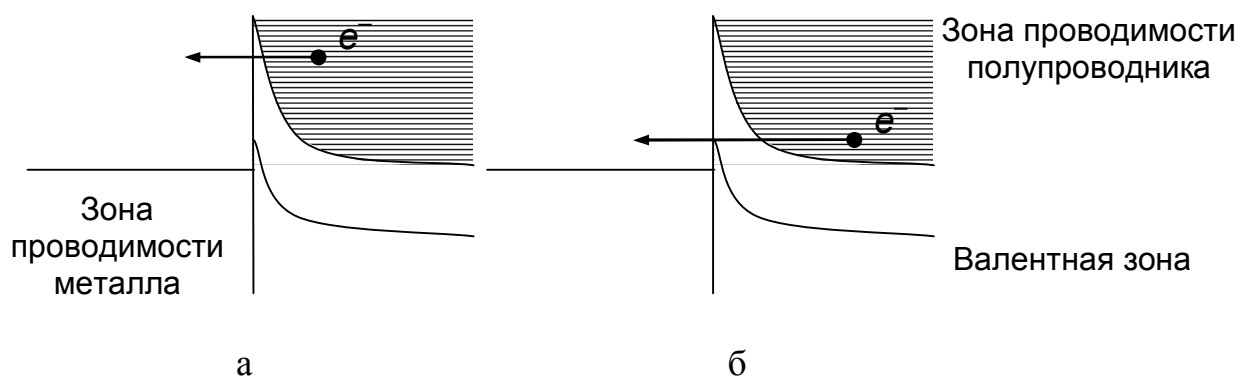


Рисунок 6 — Зонная структура системы полупроводник n-типа – металл с барьером Шоттки: а – при высоких температурах, б – при низких температурах.

Измерение температурных зависимостей сопротивления в режиме постоянного тока показало, что кривые имеют схожий вид как в нулевом магнитном поле, так и в поле 12 Тл (рис.7). Видно, что при понижении температуры во всем исследованном интервале наблюдается уменьшение проводимости структуры Si/SiO₂/Ni, что характерно для полупроводников. Однако, вид зависимостей R(T) в целом значительно более сложный и условно может быть разделен на 3 температурных интервала: I – 300-210 К, II – 210-35К, III – 35-18К. В первом температурном интервале имеет место параболическое увеличение электросопротивления, которое выходит на насыщение при температуре порядка 240 К. При T = 210 К наступает резкий перегиб, после которого сопротивление начинает снова возрастать по параболе с тенденцией к насыщению начиная с температур ~ 60 К. В третьем температурном интервале наблюдается экспоненциальный рост сопротивления, свойственный для полупроводников, которые в этой области температур становятся диэлектриками.

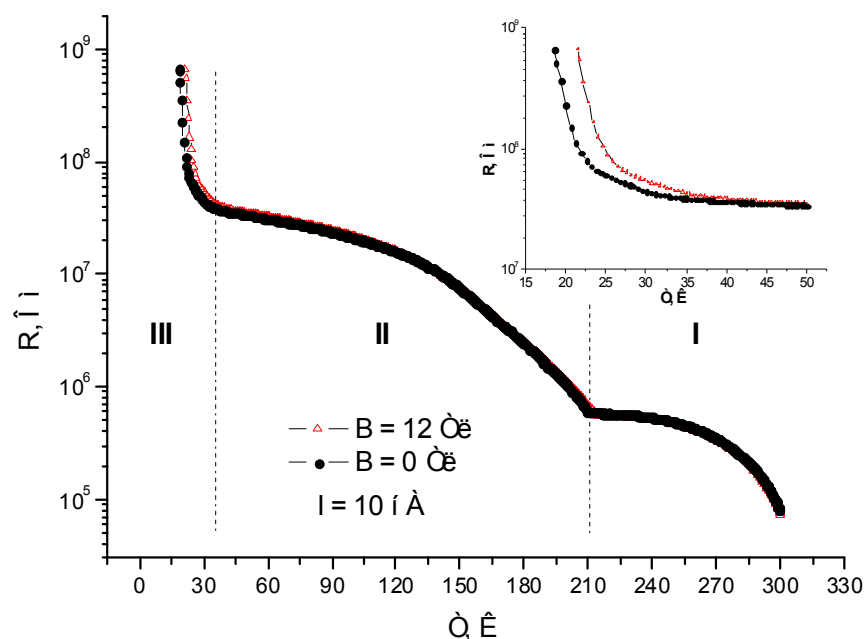


Рисунок 7 – Температурные зависимости сопротивления в нулевом магнитном поле и в поле 12 Тл.

Для объяснения такого нетривиального вида температурных зависимостей необходимо учитывать сложность исследуемой структуры, сочетающей в себе металлические наноразмерные кластеры Ni в порах SiO₂, которые контактируют с кремниевой подложкой. При этом следует отметить, что при электропереносе в приграничном слое кремния в контакте с ним находятся заполненные никелем поры, плотность которых составляет 10⁸ см⁻², а среднее расстояние между ними ~ 500 нм. Эти особенности оказывают влияние на механизмы проводимости, доминирующие в каждом температурном интервале.

Можно предположить, что в «высокотемпературном» диапазоне I при переходе носителей заряда из полупроводника в металл основной вклад в проводимость вносят электроны, находящиеся на верхних энергетических уровнях зоны проводимости Si (рис. 6а). При этом, судя по характеру зависимости R(T) при температурах 300 – 260 К, имеет место и надбарьерная эмиссия электронов в металл. Дальнейшее понижение температуры приводит к вымораживанию состояний на верхних уровнях зоны проводимости, вследствие чего наблюдается насыщение

сопротивления в интервале температур 260 – 210 К и при $T = 210$ К происходит полное прекращение надбарьерного прохождения электронов, что выражается в виде точки перегиба на рисунке 7. Схематическое изображение путей переноса носителей заряда, соответствующее данному температурному интервалу, представлено на рисунке 8а.

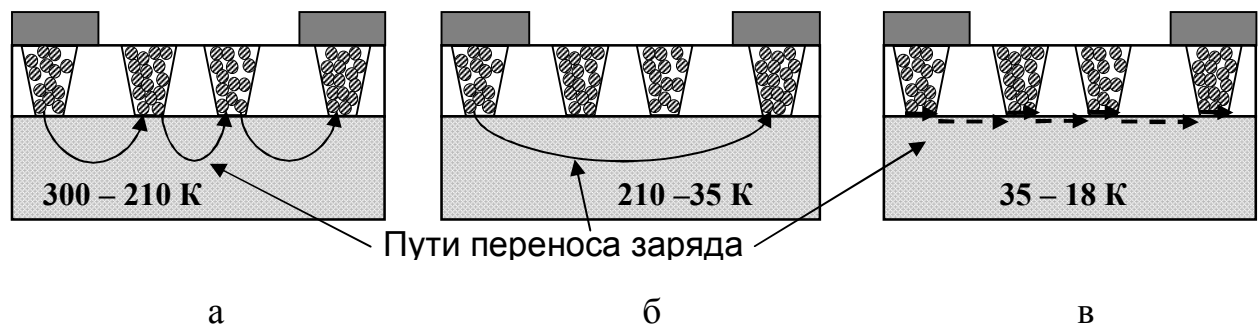


Рисунок 8 – Схематическое изображение механизмов переноса носителей заряда в структуре n-Si/SiO₂/Ni в различных температурных областях.

В интервале II сопротивление, также как и при более высоких температурах, монотонно возрастает по причине заселения носителями более низких энергетических уровней, что приводит к увеличению барьера (рис.7б). В связи с этим в механизме проводимости в данной области температур не принимают участие кластеры Ni в треках, находящиеся между контактами, вследствие того, что сопротивление барьеров на контактах полупроводник/металл становится больше, чем у кремния, и электроперенос происходит по схеме, представленной на рисунке 8б.

При температурах ниже 35 К, когда кремний фактически становится диэлектриком, электроперенос частично осуществляется через металлические кластеры в порах (~ 20 – 25 % пути между электродами), а между порами – в приповерхностных слоях кремния, которые содержат локализованные состояния (рис. 8в). При этом величина сопротивления естественно определяется движением носителей заряда в кремнии.

На вставке рисунка 7 представлена зависимость $R(T)$ при низких температурах, откуда видно, что величина сопротивления в отсутствие магнитного поля намного меньше, чем в поле, т.е. имеет место положительное магнетосопротивление, величина которого достигает 10 (1000 %).

Для подтверждения этого факта были изучены вольт-амперные характеристики структур в магнитном поле $B = 12$ Тл и без поля (рис. 9). Полученные ВАХ свидетельствуют о существенном увеличении сопротивления при низких температурах в магнитном поле по отношению к его значению в нулевом поле, которое уменьшается с повышением температуры и при $T \sim 100$ К магнетосопротивления не наблюдается. Такое поведение хорошо согласуется с предложенной выше моделью, где магнитное поле оказывает существенное влияние на процесс электропереноса только при низких температурах, когда носители заряда проходят часть пути по никелевым кластерам (рис.8в). Приложение магнитного поля, возможно, приводит к поляризации спинов электронов в кластерах, исключая часть из них из процесса электропереноса, в результате чего сопротивление структуры в целом существенно возрастает. При повышении температуры движение электронов осуществляется только в приповерхностном слое кремния, не задействуя никелевые кластеры (рис.8б), в результате чего влияние магнитного поля резко ослабевает.

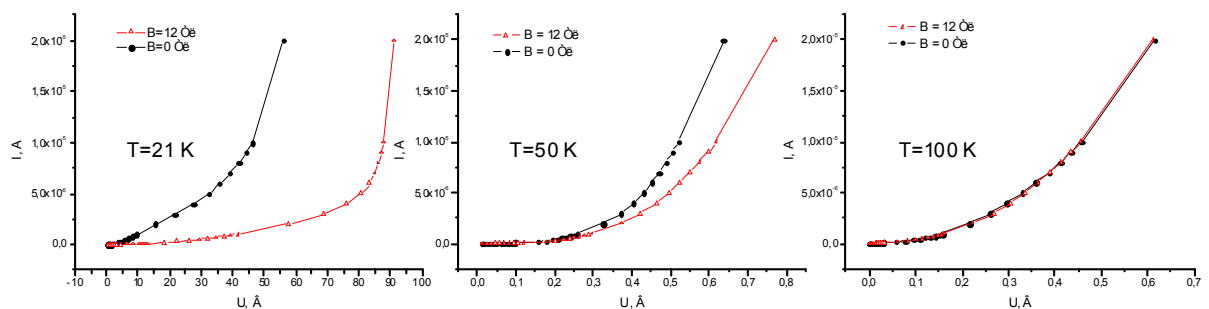


Рисунок 9 – ВАХ при различных температурах в нулевом магнитном поле и в поле 12 Тл.

На основании проведенных экспериментов и анализа результатов можно сделать вывод, что в системе Si/SiO₂/Ni в различных температурных интервалах доминируют несколько механизмов электропереноса. В области T = 300 – 210 К основной вклад в проводимость вносят электроны, находящиеся на верхних энергетических уровнях зоны проводимости Si и имеет место их надбарьерная эмиссия в металл. При понижении температуры (T = 210 – 35 К), вследствие вымораживания электронных состояний на верхних уровнях, из процесса электропереноса исключаются кластеры никеля в порах из-за увеличения барьера на границе полупроводник-металл. При температурах ниже 35 К, когда кремний фактически становится диэлектриком, электроперенос частично осуществляется через металлические кластеры в порах, а между порами – по границе раздела Si/SiO₂. Этим механизмом также обосновывается обнаруженное при низких температурах положительное магнетосопротивление, появляющееся вследствие частичной поляризации спинов электронов в кластерах Ni с исключением их из процесса проводимости.

Авторы признательны Е.А. Стрельцову и Д.К. Иванову (БГУ) за проведение электрохимического осаждения никеля в ионные треки, А.К. Федотову за обсуждение полученных результатов, Е.К. Белоногову (ВГТУ) за проведение АСМ.

Данное исследование выполнено при поддержке ГКПНИ "Наноматериалы и нанотехнологии" (задание № 6.06) и Президиума НАН Беларуси (молодежный грант Е.Ю. Канюкова).

ЛИТЕРАТУРА

1. R.L.Fleischer, P.B.Price, R.M.Walker, Nuclear Tracks in Solids. Principles and Applications. Univ. California Press. Berkeley. CA. 1975
2. Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. Ed. by D.Fink. Heidelberg. Springer Series in Materials Science. V.63. 2004
3. D.Fink, A.V.Petrov, K. Hoppe, W.R. Fahrner, R. M. Papaleo, A.S. Berdinsky, A. Chandra, A.Chemseddine, A. Zrineh, A. Biswas, F. Faupel, L.T. Chadderton // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2004. V. B 218. P. 355
4. D.Fink, A.V.Petrov, W.R.Fahrner, K.Hoppe, R.M.Papaleo, A.S.Berdinsky, A.Chandra, A.Zrineh, L.T.Chadderton // International Journal of Nanoscience. 2005.V.4. Nos. 5-6. P. 965
5. D.Ivanou, E.A.Streltsov, A.K.Fedotov, A.V.Mazanik, D.Fink, A.V.Petrov, // Thin Solid Films. 2005. V.490. P.154
6. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K., Streltsov E.A., Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Fink D. // Journal of Materials Science, 2007, V.42, No.22, p.9163–9169.
7. Демьянов С.Е., Канюков Е.Ю., Петров А.В., Белоногов Е.К. // Известия РАН. Серия Физическая, 2008, том 72, №9, с.1262-1264.
8. Канюков Е.Ю., Демьянов С.Е., Петров А.В., Окотруб А.В. // Сборник докладов XIII Ежегодного Симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника", 16-20 марта 2009 г., Н.Новгород, Россия, с. 268-269