

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Петрович В.А., Волчѣк С.А., Бондаренко А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г.Минск, ул.П.Бровки, 6

При создании современных изделий микро- и наноэлектроники перед производителями ставится задача разработки высокоточных технологических процессов, обеспечивающих снижение энергетических и материальных затрат. Электрохимический метод отвечает данным требованиям и позволяет формировать металлические осадки, сплавы, полупроводящие и диэлектрические мембраны и т.д. Получение тугоплавких металлов и формирование микроэлектронных изделий на их основе экономически выгодно при использовании электрохимического метода. В микроэлектронной промышленности тугоплавкие металлы используют для формирования межсоединений в СБИС, высокоомных и надежных резисторов, работающих в широком диапазоне температур, автоэмиссионных катодов и др.

В данной работе рассматривается процесс формирования металлических квантовых точек на кремнии на примере электрохимического восстановления рения. Данный метод позволяет формировать рениевые осадки с размером зерен от нанометров до десятков и сотен микрон, а также сплошные пленки.

Исследования проводили на кремнии марки КЭС-0,01 в водном растворе перрената аммония при комнатной температуре. Кислотность раствора составляла $\text{pH} = 1$. Плотность тока варьировали от 10-200 mA/cm^2 , в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод.

Известно, что характеристики пленок, формируемых на чужеродных подложках, в сильной степени определяются начальной стадией электрокристаллизации, т.е. особенностями зародышеобразования на поверхности катода. Поэтому в работе были проведены исследования влияния плотности тока на электрокристаллизацию рения на кремнии. В результате была определена энергия зародышеобразования рения на кремнии в зависимости от плотности тока в исследуемом диапазоне, которая составляет от 1,1 эВ до 2,7 эВ. Рост энергии зародышеобразования при увеличении плотности поляризующего тока объясняется изменением химического состава растущей пленки.

Было установлено, что при плотностях тока до 100 mA/cm^2 в осадке существенную долю занимают невосстановленные формы рения. При больших плотностях тока состав осадка изменяется, количество окисных форм рения уменьшается.

На рис.1 представлены электронограммы и внешний вид пленок рения, полученные при различных плотностях тока. На рис.1, а рениевый осадок, сформированный при плотности тока 10 mA/cm^2 , представляет собой совокупность округлых зерен, слабо связанных друг с другом. Размер зерен порядка 500 \AA , размер «пустот» между зернами порядка 2000 \AA . Как видно из рис.1,б с увеличением плотности тока почти на порядок уменьшается и размер зерен: при плотности тока 150 mA/cm^2 он составляет 50 \AA . Изменение характера рениевого осадка при изменении плотности катодного тока можно объяснить с учетом следующих реакций, происходящих на катоде: 1 – восстановление рения из семивалентного состояния до состояния с валентностью 6 или 4, 2 - восстановление рения до состояния с нулевой валентностью, 3 – окисление рения из состояния с нулевой валентностью до низших валентностей за счет адсорбции кислорода, присутствующего в рабочем растворе, 4 – ингибирующая адсорбция прочих компонентов раствора.

При малых плотностях тока 10-40 мА/см² электроосаждение рения связано с образованием преимущественно его окисных форм. При этом энергия зародышеобразования

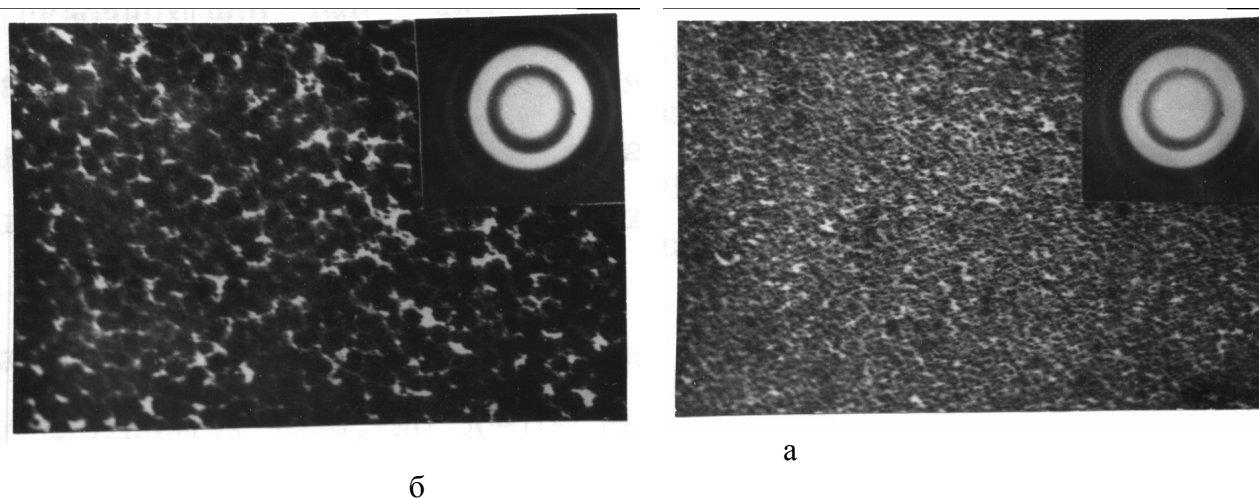


Рис.1 Структура на просвет и электронограмма пленок рения, полученных на кремнии при различной плотности катодного тока: а - при плотности тока 10 мА/см², б - при плотности тока 150 мА/см²

составляет ~1 эВ. При увеличении плотности тока почти в два раза, увеличивается энергия зародышеобразования также в два раза ~2 эВ. Следовательно, увеличение степени пресыщения в системе «раствор - поверхность катода» за счет увеличения плотности тока компенсируется возрастанием энергии зародышеобразования, и размер зерен при этом почти не меняется. При плотности тока 100 мА/см² становится возможным восстановление рения до состояния с нулевой валентностью и образование при этом зерен чистого металла. Однако относительный вклад пассивирующих реакций по механизмам 3 и 4 еще высок, поскольку скорость роста осадка не велика. Расчет показывает, что образование одноатомного слоя из рабочего раствора при плотности тока 100 мА/см² происходит за время порядка 10⁻³ с, такую же величину составляет и время пассивации этого слоя. При увеличении плотности тока от 120 до 200 мА/см² энергия зародышеобразования практически не меняется. Следовательно, степень пресыщения в системе возрастает, а относительный вклад пассивационных процессов уменьшается, возрастают скорость осаждения и выход реакции по току. При этом размер зерен в осадке уменьшается, а состав осадка облагораживается.

Таким образом, в данной работе представлены результаты формирования металлических квантовых точек на кремнии методом электрохимической кристаллизации на примере восстановления рения.

Список литературы

- [1] В.М. Рудой, В.Н. Самойленко, Э.В. Канслер, А.И. Левин. *Электрохимия*, **11**, № 14, 566 (1975).
- [2] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Ленинград, 1977).
- [3] Petrovich V., Haurylau M., Volchek S. *Sensors and Actuators A: Physical*, **99**, Iss.1-2, 45 (2002).