

УДК 541.138/546.56-121:539.2

Е. Ю. КАНИУКОВ¹, Е. К. БЕЛОНОГОВ², Д. В. ЯКИМЧУК¹, А. Л. КОЗЛОВСКИЙ^{3,4},
К. К. КАДЫРЖАНОВ³, Г. М. АРЗУМАНЯН⁵, С. Е. ДЕМЬЯНОВ¹

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОГО ОСАДКА В ПОРАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь,
e-mails: ka.egor@mail.ru, dim2yakim@gmail.com, demyanov@physics.by,

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, e-mail: ekbelonogov@mail.ru,

³Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан,
e-mails: artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com,

⁴Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан,

⁵Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия, e-mail: arzuman@jinr.ru

С использованием SiO₂-пористых шаблонов на кремниевой подложке электрохимическим методом синтезированы наноструктуры Si/SiO₂(Cu). Проведено их всестороннее изучение посредством электронной сканирующей, электронной просвечивающей, атомно-силовой микроскопии и дифракционных методов анализа. Определены морфологические особенности и латеральные размеры металлического осадка в порах. Показана тенденция к образованию агломератов меди дендритной формы, что указывает на перспективность использования таких структур при катализе и в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: наноструктуры, шаблонный синтез, ионно-трековая технология, медь, дендриты.

E. Yu. KANIUKOV¹, E. K. BELONOGOV², D. V. YAKIMCHUK¹, A. L. KOZLOVSKIY^{3,4},
K. K. KADYRZHANOV³, G. M. ARZUMANYAN⁵, S. E. DEMYANOV¹

FEATURES OF FORMING OF COPPER DEPOSIT IN PORES OF SILICON OXIDE

¹The Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mails: ka.egor@mail.ru, dim2yakim@gmail.com, demyanov@physics.by,

²Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: ekbelonogov@mail.ru,

³Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,

e-mails: artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com,

⁴L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,

⁵Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russia, e-mail: arzuman@jinr.ru

Using the SiO₂ porous templates on silicon substrate, Si/SiO₂(Cu) nanostructures have been synthesized by electrochemical method. A comprehensive study by means of scanning electron, transmission electron, atomic force microscopy and diffraction analysis techniques have been conducted. The morphological features and the lateral dimensions of metal nanostructures, deposited in the pores, have been defined. A tendency to form copper agglomerates with dendritic shape have been shown. This structures are promising for using as catalyst or substrates for SERS.

Keywords: nanostructures, template synthesis, ion-track technology, copper, dendrites.

Введение. В настоящее время большой интерес проявляется к низкоразмерным объектам за счет наличия у них ряда уникальных свойств [1, 2]. При этом наноструктуры уже сегодня находят свое применение в биомедицине, химии, физике, электронике и материаловедении, область которого постоянно расширяется [3, 4]. Однако широкого практического применения наноструктуры пока не получили ввиду отсутствия надежных методик массового производства. С этой точки зрения весьма перспективным является метод шаблонного синтеза, подразумевающий использование пористых матриц как основы для массового получения наноструктур с заданными

формой и размерами [5, 6]. В данном случае нанопоры служат шаблоном, в котором реализуются естественные условия для самоорганизации наноразмерных объектов.

Одним из способов создания пористых матриц является облучение быстрыми тяжелыми ионами диэлектрических слоев, в результате чего в них образуются протяженные области радиационного повреждения (латентные треки) [7, 8]. **Селективное травление латентных треков** приводит к формированию стохастически распределенных пор, форма и размеры которых задаются выбором параметров облучения и травления [9, 10]. После заполнения нанопор необходимыми материалами или их композициями формируются структуры с требуемыми характеристиками, что обуславливает широкий спектр их возможного применения [11–13].

За счет дешевизны, простоты синтеза и высоких эксплуатационных качеств перспективным материалом для получения нанообъектов является медь. В настоящее время существует большое количество методик [14, 15], позволяющих синтезировать Cu-наноструктуры с различной морфологией (кубики [16], наностержни [17], нанодиски [18], нанопроволоки [19] и др.). **К сожалению, описанные в [14–19] методы не позволяют надежно получать Cu-микро- и наноструктуры с заданными параметрами, что является основным сдерживающим фактором для практического применения.** Для решения данной проблемы в настоящей работе предлагается методика шаблонного синтеза медных наноструктур с заданными параметрами и характеризуются их структурные и морфологические особенности.

Методика эксперимента. В качестве подложек для создания структур использовались выращенные по методу Чохральского промышленно выпускаемые пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (электронный тип проводимости, легирование фосфором с концентрацией донорной примеси $N_D = 8,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, сопротивление $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$) ориентацией (100). Слой SiO_2 на поверхности пластин *n*-Si создавался путем термического (пирогенного) окисления, включающего в себя последовательность операций: сухое окисление, отжиг в атмосфере хлорсодержащих компонентов (HCl), окисление в смеси газов ($\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{HCl}$), отжиг в атмосфере азота. Такой способ получения SiO_2 позволил создать его слой толщиной $(1,0 \pm 0,1) \text{ мкм}$, имеющий аморфную структуру с минимальными механическими напряжениями на границе раздела с полупроводником.

Создание латентных ионных треков в слое SiO_2 при облучении ионами высоких энергий проводилось в Центре им. Гельмгольца по облучению материалов тяжелыми ионами (GSI, Дармштадт, Германия). Слой оксида в структуре Si/SiO₂ подвергался воздействию ионов $^{197}\text{Au}^{26+}$ и $^{131}\text{Xe}^{17+}$ с энергией 350 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$ с созданием латентных треков. Разброс энергий облучающего пучка ионов не превышал 1 % по площади мишени, а отклонение от задаваемого флюенса облучения было в пределах 5 %.

Последующая обработка латентных треков в плавиковой кислоте (HF) концентрацией 1,35 мас. % при температуре $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ приводила к формированию в слое SiO_2 пор в виде усеченных конусов с диаметрами 250 нм на поверхности диэлектрика, с диаметром 150 нм – на границе Si/SiO₂ при толщине оксида после травления 400 нм.

Поры заполняли медью методом электрохимического осаждения. Рабочим электродом при этом служила подложка *n*-кремния. Для получения равномерного распределения потенциала по ее поверхности с тыльной стороны наносилась In–Ga-эвтектика, которая защищалась от воздействия электролита при помощи химически стойкого лака. Подготовленные таким образом образцы помещались в стандартную трехэлектродную стеклянную ячейку с разделенными электродными пространствами, где происходило осаждение металла.

Для электрохимического осаждения Cu в нанопоры применялся электролит на основе борной кислоты (0,5 моль/л H_3BO_3) и раствора, содержащего сульфат меди (0,01 моль/л CuSO_4) и используемого в качестве источника катионов. Применение таких электролитов способствовало максимальной скорости процесса, а потенциал осаждения минус 1 В приводил к выходу меди по току $(97 \pm 3) \%$ [20]. При осаждении в течение 22 с величина заряда составила $(21 \pm 2) \text{ мкКл/см}^2$, что по расчетам должно соответствовать полному заполнению пор. Погрешность измерений потенциалов при осаждении составляла не более 1 мВ, токов – 25 нА.

Микроструктуру и морфологию поверхности созданных наноструктур Si/SiO₂(Cu) анализировали с применением таких высокоразрешающих методов, как сканирующая электронная

(СЭМ), просвечивающая электронная (ПЭМ), атомно-силовая (АСМ) микроскопии и др. Структуру исследовали методом СЭМ на микроскопе LEO-1455VP при нормальной ориентации пучка электронов и направлении его под углом к поверхности, при этом достигалось 60 000-кратное увеличение с разрешающей способностью порядка 20 нм. С целью определения статистики распределения выростов (углублений) Cu в порах исследование проводили с помощью АСМ на микроскопе Solver P47-PRO с зондами из нитрида кремния, имеющими радиус закругления 10 нм. Благодаря этому достигалось разрешение порядка 10 нм в плоскости образца и порядка 1 нм перпендикулярно ей.

Для детального исследования текстуры и морфологии металлической фазы применяли методы углеродных реплик с «извлечением» и «оттением», заключающиеся в снятии с поверхности исследуемого объекта отпечатка в виде тонкой пленки углерода, коллодия и других материалов, повторяющих рельеф поверхности. Реплики анализировали методами СЭМ на микроскопе 120АК и ПЭМ на микроскопе ПСЭМ-200.

Кристаллическую структуру медного осадка в порах SiO₂ исследовали с помощью электронографии на электронографе ЭГ-100М. В отношении структур, при предварительном изучении которых установлено, что частицы металла выступают над поверхностью SiO₂, использовали метод дифракции быстрых электронов «на отражение». При неполном заполнении пор металлом применяли метод дифракции быстрых электронов «на просвет». Погрешности, связанные с измерениями радиуса дифракционного кольца и aberrациями в линзах, составляли менее 3 %.

Результаты и их обсуждение. Оценку качества поверхности систем Si/SiO₂(Cu) после электрохимического осаждения меди в поры проводили методом СЭМ, характерные изображения которой представлены на рис. 1, а. Видно, что медь осаждается селективно в поры, однако степень заполнения является различной. Одни поры лишь частично заполнены металлом, в других медь вообще отсутствует, хотя их диаметры на поверхности SiO₂ одинаковы. Также на рисунке присутствуют поры, заполненные металлом, с образованием выростов над поверхностью диэлектрика. Для анализа топологии медного осадка над поверхностью SiO₂ проведено исследование методом АСМ (рис. 1, б). Градиентное изображение поверхности SiO₂ отражает изменение ее рельефа и свидетельствует о преимущественном формировании выростов Cu куполообразной формы высотой 70–120 нм (рис. 1, в).

Определение кристаллической структуры медного осадка, проведенное методом рентгенофазового анализа, показало, что кристаллиты меди имеют гранцентрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a = 0,362$ нм (рис. 2). Наличие наиболее характерных рефлексов (220), (200) и (111) свидетельствует об отсутствии текстурирования, что хорошо согласуется с литературными данными [21, 22]. На рентгенограмме отсутствуют пики, характерные для SiO₂, который может образовываться при осаждении.

Анализ морфологии медного осадка, как и определение формы и размеров отдельных кластеров, проводили при ПЭМ-исследовании реплик с «оттением», с «извлечением», а также с изучением картин микродифракции выделенного участка с фрагментом извлечения (рис. 3).

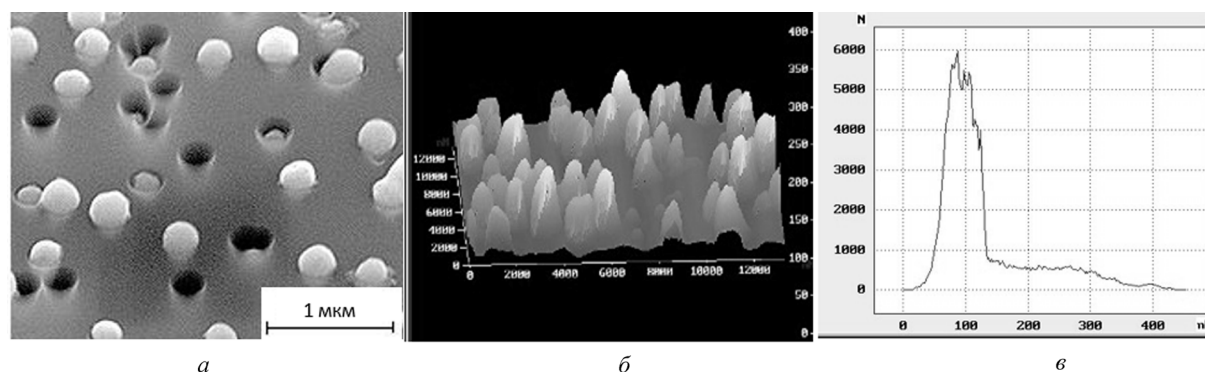


Рис. 1. Топология поверхности Si/SiO₂(Cu): СЭМ-изображение (а); поверхность, сканированная методом АСМ – изометрическое изображение (б) и гистограмма распределения высот выростов меди над поверхностью SiO₂ в пределах сканируемого участка (в)

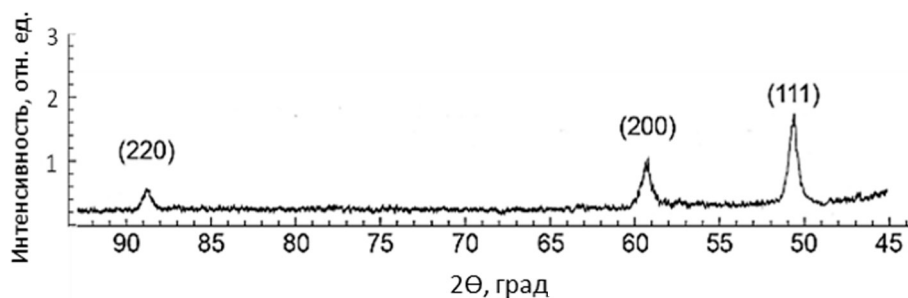


Рис. 2. Рентгенограмма меди, электрохимически осажденной в поры шаблона в слое SiO_2 (CuK_α -излучение, рефлексы кремниевой подложки не указаны)

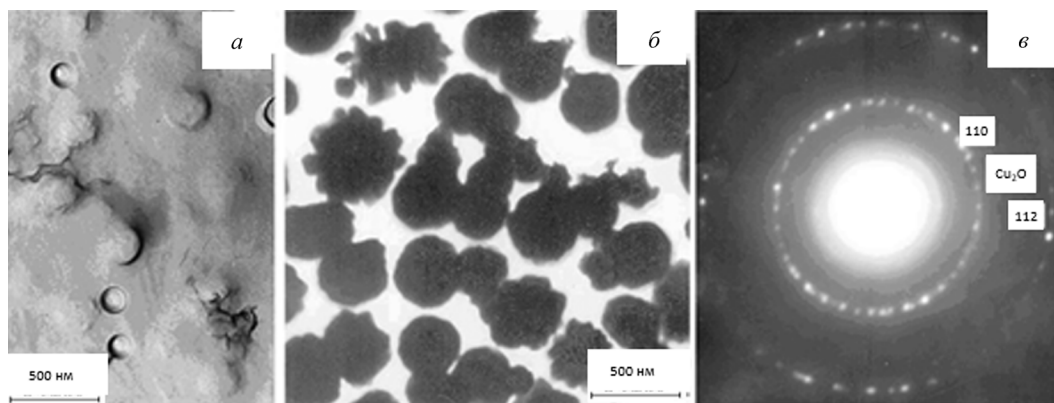


Рис. 3. ПЭМ-изображения структурных элементов системы $\text{Si/SiO}_2(\text{Cu})$: реплика с «оттенением» (а); реплика с «извлечением» (б); картина дифракции от выделенного участка с фрагментами извлечения (в)

Реплика с «оттенением» указывает на высокую дисперсность элементов, формирующих структуру металлического кластера (рис. 3, а). Реплика с «извлечением» показывает, что металл осаждается в поры в виде контактирующих между собой металлических кластеров. При этом, находясь в поре, металлический осадок принимает ее форму, выходя за пределы поры, кластеры меди разрастаются с тенденцией образования агломератов дендритной формы (рис. 3, б).

Электроннограмма является подтверждением поликристаллической структуры исследуемых извлечений (рис. 3, в). Анализ дифракционных максимумов электроннограммы позволяет выявить содержание в части агломератов меди кристаллитов оксида меди (Cu_2O), причем набор дифракционных максимумов указывает на наличие текстуры. Прецизионный расчет электроннограммы показал, что Cu_2O имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром $a = 0,426$ нм. Присутствие отражений (110) и (112) указывает на формирование аксиальной текстуры типа (111) для кристаллитов Cu_2O , т. е. кристаллографическое направление [111] перпендикулярно плоскости поверхности SiO_2 .

Так как ранее при проведении рентгенографических исследований (рис. 2) определено, что металлические включения не содержат Cu_2O (исследования проводились непосредственно после осаждения), то логично предположить, что образование Cu_2O происходит на поверхности кластеров при окислении меди на воздухе. Причем наличие у оксида меди (I) аксиальной текстуры типа (111) свидетельствует о постепенном проникновении кислорода от находящегося в непосредственном контакте с воздухом металлического осадка к границе Si/SiO_2 . Расчет размеров кристаллитов меди из радиального уширения дифракционного кольца показал, что средний размер отдельного кластера, входящего в состав агломерата меди, составляет 30–50 нм.

Заключение. С использованием метода шаблонного синтеза получены наноструктуры $\text{Si/SiO}_2(\text{Cu})$. На основании изучения морфологии структуры методами СЭМ, ПЭМ, АСМ и дифракционных методов анализа установлено, что при электрохимическом осаждении происходит

селективное заполнение пор диоксида кремния медью с образованием кристаллитов с гранецентрированной кубической структурой и параметром элементарной ячейки $a = 0,362$ нм без проявления какой-либо преимущественной кристаллографической ориентации. Кристаллиты находятся в непосредственном контакте друг с другом и имеют характеристические размеры в пределах 30–50 нм. При этом металлический осадок, находясь внутри поры, принимает ее форму, выходя за пределы ограниченного объема, кластеры меди разрастаются с тенденцией образования агломератов дендритной формы. Необходимо отметить, что склонность к дендритообразованию указывает на возможность использования данных структур при катализе или в качестве усиливающих сигнал поверхностей в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, где разветвленность структуры (большая удельная поверхность) является критическим параметром.

Данное исследование выполнено при поддержке проекта БРФФИ № Ф15СО-016.

Список использованной литературы

1. *Dave, S. R.* Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology / S. R. Dave, X. Gao // Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology. – 2009. – Vol. 1, N 6. – P. 583–609.
2. Nanotechnology, Big things from a Tiny World: a Review / D. Bhattacharyya D. [et al.] // Int. J. of u- and e- Serv., Sci. and Technol. – 2009. – Vol. 2, N 3. – P. 29–37.
3. *Hsiao, J. C.* Making big money from small technology / J. C. Hsiao, K. Fong // Nature. – 2004. – Vol. 428, N 6979. – P. 218–220.
4. *Lu, W.* Nanoelectronics from the bottom up / W. Lu, C. M. Lieber // Nat. Mater. – 2007. V. 6, № 11. – P. 841–850.
5. *Martin, C. R.* Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach / C. R. Martin // Science. – 1994. – Vol. 266, N 5193. – P. 1961–1966.
6. *Kawamura, G.* Hard template synthesis of metal nanowires / G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda // Front. Chem. – 2014. – Vol. 17. – P. 1–4.
7. *Fink, D.* Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers. Fundamentals and Applications / D. Fink. – Berlin–Heidelberg: Springer, 2004. – 406 p.
8. On the morphology of Si/SiO₂/Ni nanostructures with swift heavy ion tracks in silicon oxide / S. E. Demyanov [et al.] // J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. – 2014. – Vol. 8, N 4. – P. 805–813.
9. Nanostructures of Si/SiO₂/metal systems with tracks of fast heavy ions / S. E. Demyanov // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2008. – Vol. 72, N 9. – P. 1193–1195.
10. Nanoporous SiO₂/Si thin layers produced by ion track etching: Dependence on the ion energy and criterion for etchability / A. Dallanora // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104, N 2. – P. 024307-1–24307-8.
11. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO₂ template / Y. A. Ivanova [et al.] // J. Mater. Sci. 2007. – Vol. 42, N 22. – P. 9163–9169.
12. Silver nanostructures formation in porous Si/SiO₂ matrix / V. Sivakov [et. al.] // J. Cryst. Growth. – 2014. – Vol. 400. – P. 21–26.
13. Positive magnetoresistance in Si/SiO₂ (Cu/Ni) structures / S. Demyanov // Sensors Actuators A: Phys. – 2014. – Vol. 216. – P. 64–68.
14. *Lisiecki, I.* Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors / I. Lisiecki, M. P. Pileni // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115, N 10. – P. 3887–3896.
15. Original Anisotropic Growth Mode of Copper Nanorods by Vapor Phase Deposition / H. Prunier [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2014. – Vol. 14, N 12. – P. 6350–6356.
16. Is the Anion the Major Parameter in the Shape Control of Nanocrystals? / A. Filankembo [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, N 30. – P. 7492–7500.
17. Structural investigations of copper nanorods by high-resolution TEM / I. Lisiecki [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, N 7. – P. 4968–4974.
18. Characterization and Growth Process of Copper Nanodisks / C. Salzemann [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 15, N 8. – P. 1277–1284.
19. Roussel, J. M. Stability of a Screw Dislocation in a (011) Copper Nanowire / J. M. Roussel, M. Gailhanou // Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 115, N 7. – P. 075503–075508.
20. *Hoffmann, P. M.* Growth Kinetics for Copper Deposition on Si(100) from Pyrophosphate Solution / P. M. Hoffmann // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, N 7. – P. 2576–2580.
21. Copper nanowires electrodeposited in etched single-ion track templates / I. Engulescu [et al.] // Appl. Phys. A. – 2003. – Vol. 77, N 6. – P. 751–755.
22. Electrochemical copper deposition in etched ion track membranes experimental results and a qualitative kinetic model / I. U. Schuchert [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol. 150, N 4. – P. C189–C194.

Поступила в редакцию 03.01.2016