

11;12

## Формирование локализованных серебряных центров на поверхности пленок диоксида титана при помощи сканирующего туннельного микроскопа

© В.П. Порошков, В.С. Гурин

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, 220080 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 20 июля 1995 г. В окончательной редакции 4 декабря 1995 г.)

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) используется для формирования изменений рельефа поверхности пленок диоксида титана, содержащих адсорбированные ионы серебра. В результате воздействия коротких импульсов амплитудой  $\geq 15$  В, подаваемых на зонд СТМ, находящийся в режиме туннельного тока, на поверхности пленки образуются структуры размером  $\sim 10$  нм, состоящие предположительно из частиц серебра.

### Введение

Управление процессами формирования ультрамалых элементов рельефа на поверхности твердого тела требует разработки специальных методов воздействия на поверхность. Применение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) позволяет не только изучать поверхность твердых тел вплоть до атомарного уровня, но и производить локальное воздействие на поверхность, создавая неоднородности в составе поверхности и структурные изменения размером менее 10–100 нм с использованием различных материалов [1–7].

Пленки  $\text{TiO}_2$  являются примером электрохимически и фотоэлектрохимически активного полупроводникового материала, свойства которых можно модифицировать за счет осаждения частиц металлов на поверхность [8,9]. В обычном электрохимическом эксперименте осаждение частиц металлов на поверхность полупроводника происходит при его непосредственном контакте с раствором электролита, содержащим ионы металлов. В условиях эксперимента с СТМ роль противоэлектрода может выполнять зонд, но наличие жидкой фазы электролита нежелательно с точки зрения формирования локализованных структур. Для образования частиц металлов нанометрового размера достаточно небольшое количество ионов металла, которое может содержаться в тонком адсорбционном слое, без использования электролита, содержащего ионы металла. В таком случае процесс роста частиц может происходить без значительного транспорта массы через раствор, что будет способствовать их локализации с местами первичной модификации поверхности пленки.

В настоящей работе в качестве системы для изучения возможности формирования локальных структур с помощью СТМ предложены пленки  $\text{TiO}_2$  с адсорбционным слоем ионов серебра. Такие пленки резко изменяют свои электрохимические свойства в результате восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  до металлических частиц. Такой процесс восстановления, стимулированный СТМ, исследуется

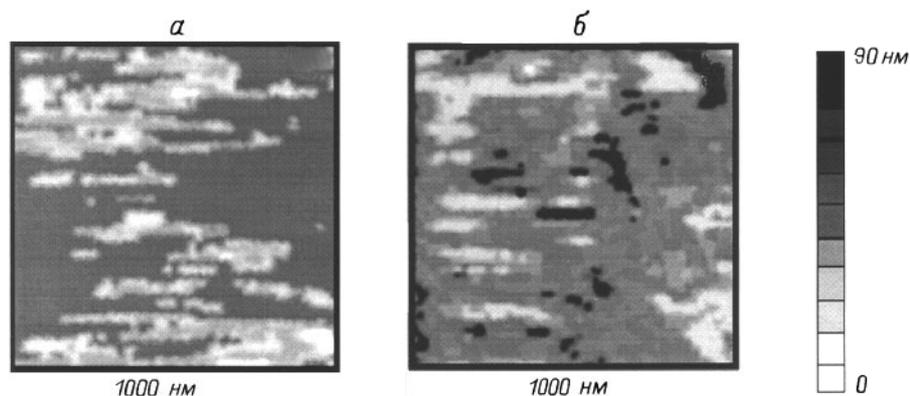
как результат действия импульсов повышенного потенциала ( $\leq 20$  В), подаваемых на зонд, находящийся над определенной точкой поверхности, с последующим сканированием данного участка для записи полученной картины рельефа.

Выполненное подобным образом предварительное создание при помощи СТМ активных центров или других неоднородностей, электрохимическое поведение которых отлично от исходной поверхности, позволит проводить разработку методов локального избирательного катодного осаждения различных металлов на поверхности полупроводниковых электродов для электрохимического формирования металлических пленок заданной конфигурации и размеров.

### Экспериментальная часть

Исследование рельефа поверхности и его модифицирование производилось на установке на базе СТМ, изготовленного в НИИ "Дельта" (г. Москва), под управлением ЭВМ. Зонд СТМ был изготовлен из платиновой проволоки. Запись рельефа поверхности выполнялась при постоянном потенциале зонда 0.1 В в режиме туннельного тока ( $\sim 1$  нА), модификация поверхности — воздействием импульсов амплитудой до 50 В (отрицательной полярности) от внешнего генератора. Длительность импульсов  $\leq 1$  мс, что меньше постоянной времени цепи обратной связи СТМ.

Пленки  $\text{TiO}_2$  получались гидролитическим методом. На полированную пластину монокристаллического кремния в вакууме напылялась пленка металлического титана или золота толщиной 100–200 нм, которая служила токопроводящей подложкой для наносимой далее на ее поверхность пленки  $\text{TiO}_2$  в результате гидролиза 0.001% раствора полибутилтитаната в трет-бутаноле. Раствор полибутилтитаната наносился на горизонтально расположенную поверхность кремниевой пластины с напыленным титаном или золотом и затем медленно (в течение 5–10 ч) высушивался в парах трет-бутанола.



**Рис. 1.** СТМ изображение рельефа немодифицированной пленки  $\text{TiO}_2$  (а) и модифицированной электроосажденными частицами серебра ( $10^{14}$  ат./см $^2$ ) (б). Высота рельефа поверхности выражена различными оттенками серого цвета согласно приведенной шкале.

Далее образец прогревался при температуре 450–500°C в вакууме в течение 10 мин, где происходило формирование поликристаллической пленки  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации толщиной 5–10 нм. Поверхностное сопротивление таких образцов составляло 10–100 кОм/см. Характер вольт-амперограмм, получаемых в электрохимическом эксперименте, для таким образом изготовленных  $\text{Ti-TiO}_2$  электродов практически не отличается от пленок  $\text{TiO}_2$ , получаемых на подложке из металлического титана [10–12] как в фоновом электролите, так и в процессе селективного катодного осаждения серебра в растворе  $\text{AgNO}_3$ .

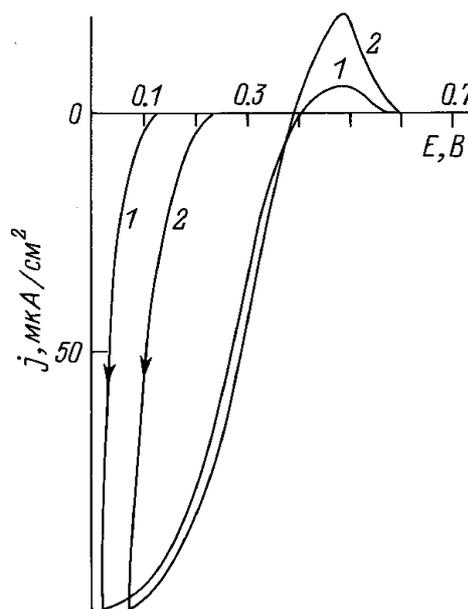
Адсорбированный слой ионов  $\text{Ag}^+$  формировался за счет погружения образцов с пленками  $\text{TiO}_2$  в  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  моль/л водный раствор  $\text{AgNO}_3$  в течение 100 с. В таких условиях происходит адсорбция ионов  $\text{Ag}^+$ , приводящая к образованию пленочных структур, содержащих  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  г/см $^2$  серебра [10], в которых при облучении образуются частицы с размерами 1–5 нм.

## Результаты эксперимента

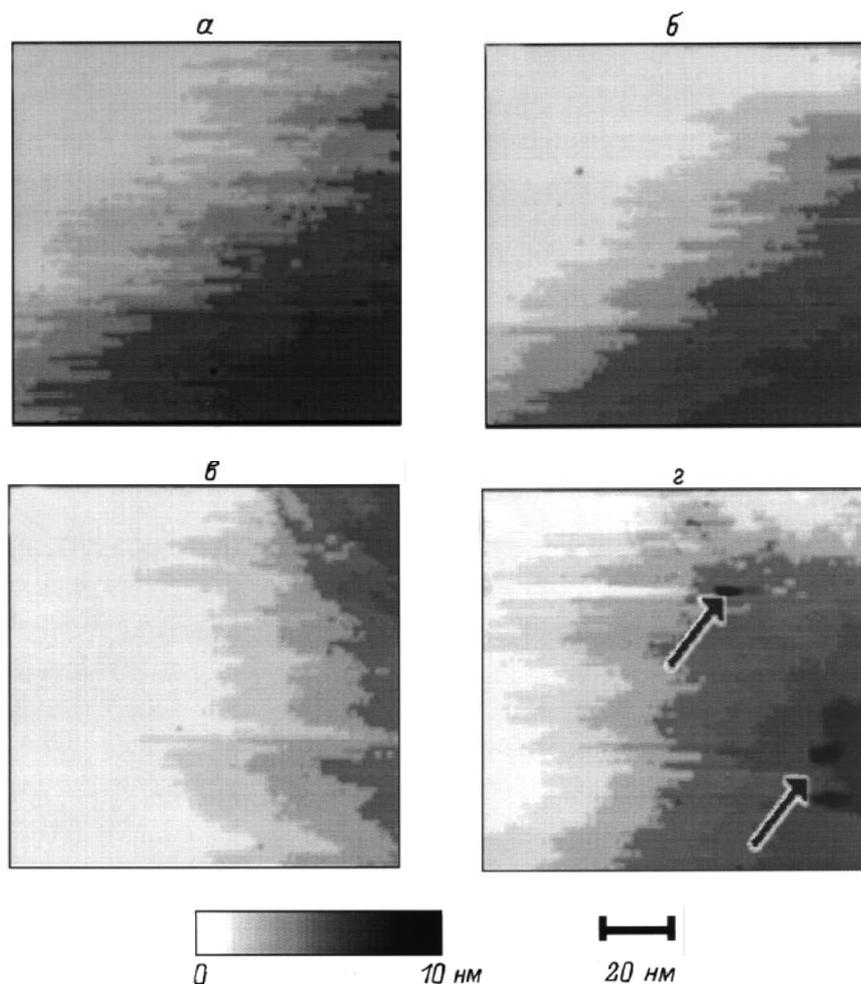
СТМ изображение рельефа поверхности пленочного  $\text{Ti-TiO}_2$  электрода, не содержащего серебра, представлено на рис. 1, а. Оно характеризуется относительно ровной поверхностью с небольшими неоднородностями, связанными с поликристаллическостью пленки. При электроосаждении частиц серебра вне СТМ в гальваностатических условиях на поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, б) наблюдается формирование неоднородностей рельефа с горизонтальными размерами 10–50 нм и вертикальными 10–20 нм. Они заметно превышают таковые для исходной пленки и по размерам коррелируют с результатами электронно-микроскопического исследования аналогичных образцов [12,13]. Электрохимическое осаждение серебра на поверхность  $\text{Ti-TiO}_2$  электрода вне СТМ, модифицированного таким образом, происходит

с меньшим перенапряжением по сравнению с немодифицированными электродами (рис. 2). При потенциале  $\text{Ti-TiO}_2$  электрода  $\sim 0.25$  В (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода) скорость осаждения на электрод, модифицированный частицами, в 10 и более раз выше, чем на немодифицированный.

Для создания на поверхности пленок при помощи СТМ локализованных центров неоднородности использовали пленку  $\text{TiO}_2$  с адсорбированными ионами  $\text{Ag}^+$ . Устойчивых изменений рельефа в результате действия импульсов амплитудой до 15–20 В на пленках, не содержащих ионы серебра, отмечено не было, хотя более высокие потенциалы создавали значительные нелокальные



**Рис. 2.** Вольт-амперограммы  $\text{Ti-TiO}_2$  электродов, немодифицированных (1) и модифицированных частицами серебра в количестве  $10^{14}$  ат./см $^2$  (2). Концентрация  $\text{AgNO}_3$  в электролите 0.005 моль/л. Шкала потенциалов дана относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

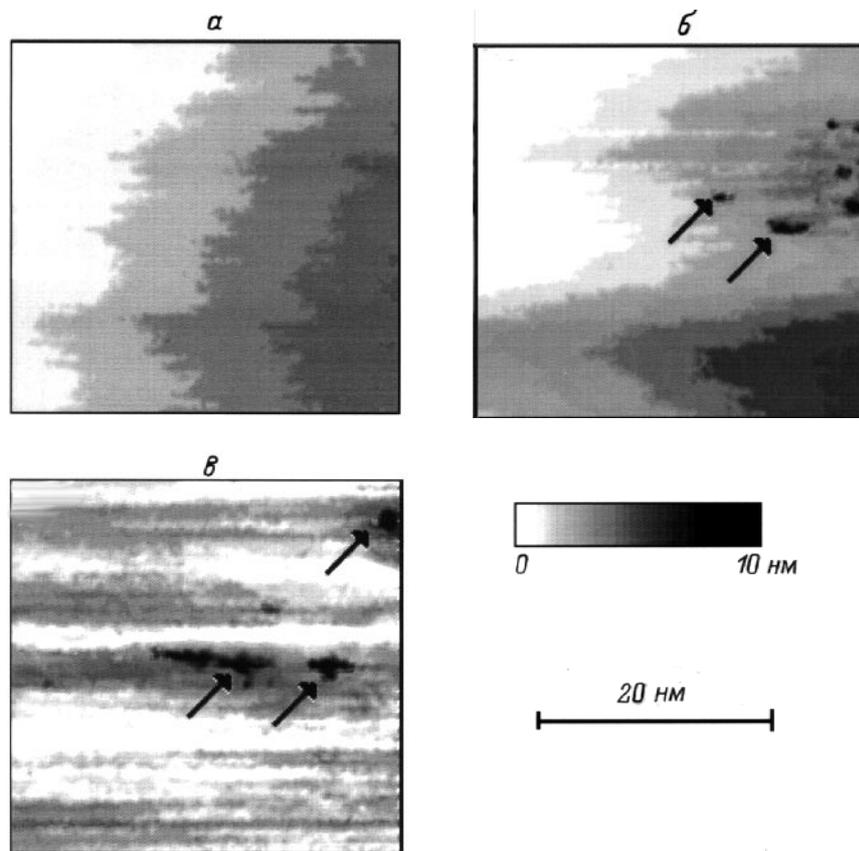


**Рис. 3.** СТМ изображения рельефа поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ , модифицированной в  $10^{-3}$  моль/л водном растворе  $\text{AgNO}_3$  в течение 60 с, до импульсного воздействия в СТМ на поверхность (а, в) и после воздействия (б, г). Амплитуда импульса 12 (б), 15 В (г). Длительность импульсов 100 мкс (б, г). Стрелками указаны образовавшиеся после импульсного воздействия возвышения, относимые к частицам серебра. Высота рельефа поверхности выражена различными оттенками серого цвета согласно приведенной шкале.

изменения на всем сканируемом участке. На рис. 3, а, в и 4, а представлены СТМ изображения поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ , модифицированной ионами  $\text{Ag}^+$ . Картина рельефа, показывающая равномерный наклон поверхности образца без значительных неоднородностей, не имеет существенных отличий от изображения поверхности немодифицированного пленочного  $\text{Ti-TiO}_2$  электрода (ср. с рис. 1, а). Адсорбированные ионы, таким образом, не выявляются на изображении при данном разрешении СТМ. После импульсного воздействия в СТМ на поверхность модифицированной пленки  $\text{TiO}_2$  при амплитуде импульса  $\sim 15$  В и длительности 100 мкс появляются участки неоднородности рельефа с размерами по горизонтали  $\leq 10$  нм и по вертикали 2–5 нм (рис. 3, г). Увеличение амплитуды импульса и его длительности не приводит к образованию более крупных объектов или увеличению их числа (рис. 4, б, в), в то время как импульсы ам-

плитудой менее 12 В не приводят к изменению рельефа (рис. 3, б).

Образующиеся после импульсов неоднородности рельефа могут быть связаны с восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  и образованием частиц серебра, подтверждением чего также служит формирование частиц серебра при УФ облучении пленки  $\text{TiO}_2$  с адсорбированными ионами  $\text{Ag}^+$  вне СТМ [12]. Воздействие импульса может приводить к восстановлению адсорбированных ионов  $\text{Ag}^+$  до атомов с последующим ростом частиц до размеров, соответствующих наблюдаемому, что возможно при высокой подвижности высокодисперсного серебра [14,15]. Более крупные частицы не образуются при увеличении амплитуды и продолжительности импульсов, вероятно, из-за небольшого числа ионов  $\text{Ag}^+$ , адсорбированных на участке воздействия зонда (их общая концентрация  $\leq 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>).



**Рис. 4.** СТМ изображения рельефа поверхности пленки  $\text{TiO}_2$ , модифицированной в  $10^{-3}$  моль/л водном растворе  $\text{AgNO}_3$  в течение 60 с, до импульсного воздействия в СТМ на поверхность (а) и после воздействия (б). Амплитуда импульса 18 В (б); длительность импульса 1 мс (б); (в) — СТМ изображение поверхности образца, аналогичного (б), после проведения секущей плоскости, устраняющей негоризонтальность поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  относительно рабочей плоскости микроскопа. Стрелками указаны образовавшиеся после импульсного воздействия возвышения, относимые к частицам серебра. Высота рельефа поверхности выражена различными оттенками серого цвета согласно приведенной шкале.

Необходимо заметить, что при локальном модифицировании поверхности в СТМ использовался полупроводниковый электрод, для которого установлен эффект селективного катодного осаждения металлов. Для некоторых других полупроводников (GaAs, Ge, графит) также возможны СТМ стимулированные электрохимические процессы [16–18], однако в случае рассмотренной здесь системы  $\text{TiO}_2$ –Ag возможно последующее селективное электроосаждение металла на созданные при помощи СТМ центры.

## Заключение

Таким образом, в ходе выполненных экспериментов показана принципиальная возможность создания с помощью СТМ на поверхности пленок  $\text{TiO}_2$  локализованных центров, образованных предположительно частицами серебра, за счет СТМ стимулированного восстановления ионов серебра в адсорбционном слое. Такие частицы серебра могут служить в качестве центров осаждения

металла (также вне СТМ) для формирования металлизированных поверхностных структур и тонких пленок металла в элементах нанoeлектронных приборов.

Работа выполнена при финансировании Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

## Список литературы

- [1] Quate C.F. // Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 281–297.
- [2] Shedd G.M., Russell Ph. // Nanotechnology. 1990. Vol. 1. P. 67–80.
- [3] Wiesendanger R. // Appl. Surf. Sci. 1992. Vol. 54. P. 271–277.
- [4] Владимиров Г.Г., Грязев А.Л. // Вестник СПбГУ. 1993. Сер. 4. № 4. С. 24–40.
- [5] Rohrer H. // Microelectronic Engineering. 1995. Vol. 27. N 1. P. 3–15.
- [6] Гурин В.С. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1993. Т. 38. № 3. С. 67–78.
- [7] Гурин В.С., Тявловская Е.А., Шарендо А.И., Кулинкович О.Г. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 165–173.

- [8] *Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. jr.* // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. N 3. P. 735–758.
- [9] *Кулак А.И.* Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск: Из-во ун-та, 1986. 192 с.
- [10] *Нечепуренко Ю.В., Рагойша Г.А., Соколов В.Г., Браницкий Г.А.* // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1983. Т. 28. № 3. С. 181–184.
- [11] *Порошков В.П., Гурин В.С., Кунцевич Н.И.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 10. С. 1275–1277.
- [12] *Порошков В.П., Гурин В.С., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 1. С. 21–26.
- [13] *Гурин В.С., Порошков В.П., Каспаров К.Н., Тявловская Е.А., Кунцевич Н.И.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2442–2446.
- [14] *Heinemann K., Porra H.* // Thin Solid Films. 1976. Vol. 33. P. 237–251.
- [15] *Rhead G.E.* // Intern. Mater. Rev. 1989. Vol. 34. N 6. P. 261–267.
- [16] *Thundat T., Nagahara L.A., Lindsay S.M.* // J. Vacuum Sci. and Technol. A. 1990. Vol. 8. N 1. P. 539–543.
- [17] *Richter R., Harthage H.L.* // Intern. J. Electron. 1990. Vol. 69. N 5. P. 631–634.
- [18] *Li W., Virtanen J.A., Penner R.M.* // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 10. P. 1181–1183.