

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ СИНХРОТРОННЫХ XANES ИССЛЕДОВАНИЙ В РЕЖИМЕ РЕГИСТРАЦИИ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ ИЛИ ФОТОНОВ

© 2019 Е. В. Паринава*¹, А. К. Федотов², Д. А. Коюда¹, Ю. А. Федотова³ Е. А. Стрельцов², Н. В. Малащенко², R. Ovsyannikov⁴, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет
Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия

²Белорусский государственный университет
Независимости пр., 4, 220030 Минск, Беларусь

³НИУ "Институт ядерных проблем" БГУ
Бобруйская ул., 11, 220030 Минск, Беларусь

⁴Helmholtz Zentrum Berlin Alber Einstein Str., 15, 12489 Berlin, Germany

Аннотация. Методом синхротронной спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES) проведена диагностика массивов столбиков никеля, случайным образом распределенных в слое SiO₂ на подложке кремния. Столбики никеля были получены методом электрохимического осаждения металла в поры матрицы диоксида кремния, сформированные трековым методом. Латентные треки формировались путем облучения слоя SiO₂ тяжелыми ионами золота на ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия). Методом растровой электронной микроскопии установлены особенности заполнения пор металлом, показана специфика образования столбиков Ni, их морфология (поверхность и сколы). Для исследований электронно-энергетического строения массивов Ni столбиков методом XANES использовалось высокоинтенсивное синхротронное излучение ультрамягкого рентгеновского диапазона накопительного кольца BESSY II Гельмгольц Центра Берлин. Путем анализа локального окружения атомов никеля и кислорода по данным синхротронного метода XANES изучена специфика фазового состава поверхностных слоев, включая интерфейс столбик-матрица. Показано, что образование фазы силицида никеля возможно лишь при определенных режимах формирования массивов столбиков, когда происходит частичное разрушение матрицы диоксида кремния при контакте металла с подложкой Si. Изучена специфика естественного окисления поверхности гетероструктуры столбик никеля – диоксид кремния.

Ключевые слова: столбики никеля, оксид кремния, латентные ионные треки, растровая электронная микроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка подходов к темплатному синтезу структур с различными функциональными свойствами в последнее время вызывает повышенный интерес. В качестве примера приведем осаждение частиц различных металлов и полупроводников в пористый кремний. Такая методика, к примеру, мо-

жет быть использована для создания контактов в фотовольтаике [1–4]. Более того, представляет интерес создание полупроводниковых приборов на основе заполненных треков в диэлектрических слоях таких непроводящих материалов, как диоксид или оксинитрид кремния, сформированных на поверхности кристаллического кремния в TEMPOS-структурах (*tunable electronic material with pores in oxide on silicon*) [5, 6]. В этом случае особый ин-

✉ Паринава Елена Владимировна,
e-mail: parinova@phys.vsu.ru

терес вызывает использование метода темплатного синтеза для создания устройств микро- и нанoeлектроники в сочетании с электрохимическим осаждением (ЭО). Последнее позволяет контролировать процессы образования и роста зародышей осаждаемых веществ на атомарном уровне [6, 7], обеспечивая высокую точность контроля количества осаждаемого вещества из-за высокой точности измерения заряда, протекающего в электрохимической ячейке.

С помощью ЭО возможно получать металлы и полупроводники с высокой степенью чистоты даже при использовании исходных материалов, не подвергавшихся специальной очистке. Электрохимический метод обладает высокой селективностью и позволяет вести осаждение на электроды-подложки сложной формы (мезопористые структуры, нанотрубки, наностолбики и др.) и практически любых размеров [8]. Для темплатного синтеза важным фактором является наличие развитой поверхности сформированных структур, которая играет ключевую роль в проявляемых свойствах, в свою очередь, тесно связанных с электронным и локальным атомным строением.

Методы электронной микроскопии, безусловно, востребованы для понимания специфики морфологических свойств темплатных структур, обладающих развитой поверхностью [5, 9]. В то же время для анализа локального атомного строения и электронно-энергетического спектра в массивах частиц магнитного материала в матрице SiO_2 необходимы прямые экспериментальные поверхностно-чувствительные методы рентгеноэлектронной спектроскопии. Метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray Absorption Near Edge Structure* – XANES), реализуемый с применением синхротронного излучения и чувствительный к локальному окружению атомов заданного сорта, традиционно ограничен слоями в десятки нанометров на поверхности изучаемой структуры [10] при детектировании полного выхода электронов (*Total Electron Yield* – TEY), как основного процесса, сопровождающего поглощения квантов рентгеновского излучения [11–13]. В то же время регистрация выхода флуоресцентных квантов (*Fluorescence Yield* – FY) позволяет зондировать ту же структуру, но в её объеме одновременно с TEY, изучая доступные границы раздела, см., например, [14]. Таким образом, в нашем случае сочетание методов рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии позволяет получить информацию о локальном атомном и электронном

строении в качестве характеристик поверхности и объема изучаемых структур в сочетании с изучением их морфологических характеристик.

Отметим, что формирование различных нестехиометрических соединений в виде тонких промежуточных, дофазовых и фазовых слоев может происходить на гетерограницах типа металл/полупроводник и металл/диэлектрик (например, вследствие межатомного перемешивания). Слои и развитые границы раздела как в приповерхностной области, так и в объеме структуры, сформированной темплатным методом, обладают различным локальным атомным строением и могут оказывать решающее влияние на электрофизические и магнитные свойства указанных систем [15].

Целью данной работы являлись исследования синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray Absorption Near Edge Structure* – XANES) в режиме регистрации спектров TEY (приповерхностные слои) и FY (объем) на массивах субмикронных столбиков Ni, сформированных методом электрохимического осаждения в пористой матрице SiO_2 на кристаллическом кремнии в зависимости от условий их получения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Слой SiO_2 толщиной ~ 500 nm был получен термическим окислением в атмосфере O_2 (чистота 99.9999 vol. %, 1100 °C, 10 h) пластин кристаллического кремния марки КДБ 40 (100). На ускорителе института Хан-Майтнер (Берлин, Германия) путем облучения слоя SiO_2 ионами $^{197}\text{Au}^+$ с энергией 350 MeV осуществлялось формирование пролетных треков в слое диэлектрика структуры SiO_2/Si . Для формирования пор латентные треки, образованные в слое оксида кремния, подвергались травлению при комнатной температуре 20 °C в разбавленном водном растворе плавиковой кислоты (массовая доля кислоты 1.35 %). Далее в поры оксида кремния электрохимически осаждался никель. Осаждение проводили в трехэлектродной ячейке (с разделенными электродными пространствами) со вспомогательным Pt-электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Заполнение пор никелем проводилось из раствора $0.5 \text{ M NiSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ при потенциале -1.0 V и освещении рабочего электрода (кремниевых пластин) светодиодом синего света с мощностью светового потока $J = 50 \text{ mW/cm}^2$. Необходимость освещения электродов объясняет-

ся тем, что кремний с дырочным типом проводимости запирает протекание тока в условиях катодной электрохимической поляризации. Генерация фотоэлектронов в зоне проводимости кремния обеспечивает процесс восстановления катионов Ni^{2+} при формировании структуры $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

В данной работе исследовались две группы образцов с различной толщиной диэлектрического слоя и диаметром пор, а также их различной поверхностной плотностью. В первом случае флюенс ионов при облучении был $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, а время травления составляло 40 минут (группа А), во втором случае – флюенс ионов $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, время травления составило 80 минут (группа Б). Таким образом, были получены структуры, максимально отличающиеся друг от друга количеством образованных латентных треков и, как следствие, с различной плотностью частиц металла, инкорпорированных в диэлектрические поры. С данными параметрами было получено несколько образцов, которые в дальнейшем показали хорошую воспроизводимость морфологии, структуры и электронного строения.

Исходные структуры SiO_2/Si (от сформированного оксидного слоя до готовой пористой матрицы), а также структуры $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ исследовались при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO1455-VP. Морфология поверхности сформированных структур изучалась в режиме детектирования вторичных электронов.

При использовании метода XANES можно получить информацию о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [16, 17]. Это дела-

ет данные XANES чрезвычайно чувствительными к специфике локального окружения атомов заданного сорта, что ранее было неоднократно продемонстрировано [11, 12, 17–21].

В настоящей работе исследовалось локальное окружение атомов никеля и кислорода в структурах $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Спектры XANES одновременно регистрировались методом измерения компенсационного тока с образца в режиме регистрации ТЕУ и детектором квантов в режиме регистрации FУ. Рентгеноспектральные данные были получены на синхротроне BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Вакуум в рабочих камерах станций RGBL и SurICat составлял 10^{-10} Торр, аппаратурное уширение 0.1 eV. При регистрации ТЕУ глубина анализа составила $\sim 10 \text{ nm}$ (O K) и 15 nm (Ni $L_{2,3}$) согласно [10]. В то же время согласно [14] глубина зондирования для регистрации данных XANES в режиме FУ превышает сотни нанометров. Для калибровки и нормировки экспериментальных спектров использовался сигнал чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовались следующие: матрица SiO_2 без наполнения никелем, термическая пленка SiO_2 толщиной 100 nm, коммерческие: металлический никель, оксид никеля NiO, силицид никеля Ni_2Si производства Alfa Aesar.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 данные РЭМ показывают, что столбики никеля распределены по поверхности структуры $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ достаточно равномерно. Однако наряду с изолированными островками металла субмикронных размеров, соответствующих отдельным заполненным порам, на некоторых

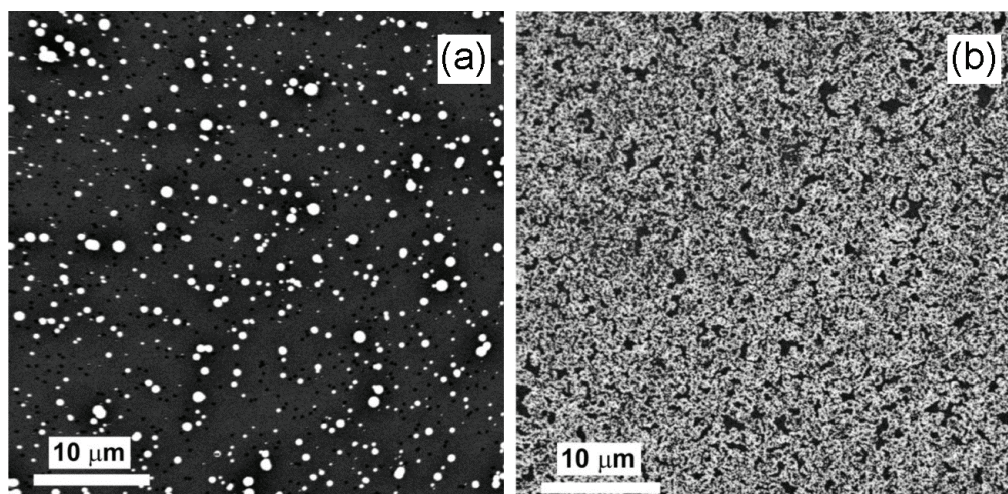


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия композитных структур $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ группы А (а) и Б (б)
[Fig. 1. Scanning electron microscopy of the composite $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures for groups of samples А (а) and В (b)]

участках поверхности отчетливо видно объединение их в группы. Это связано с тем, что травление латентных ионных треков в SiO_2 приводит к формированию системы случайно расположенных вертикальных пор по всей поверхности диоксида кремния, зачастую лежащих столь близко друг к другу, что при заполнении их металлом вершины металлических столбиков сливаются у поверхности.

Для образцов группы А диаметр пор составлял около 200–400 нм, причем никель заполняет не все поры (рис. 1а). Это свидетельствует о том, что часть пор была не протравлена до поверхности кристалла Si, так что электрокристаллизация металла в них не происходит из-за наличия на дне поры диэлектрической прослойки из SiO_2 . В тех же порах, где электрохимическая нуклеация металла происходит, при полном заполнении поры часть металла образует над поверхностью SiO_2 выступающие образования («шляпки») с диаметром больше, чем у заполненной поры.

РЭМ исследование образцов группы Б (рис. 1б) показывает, что ввиду более высокой поверхностной концентрации латентных треков и большего времени травления происходит перекрытие довольно большого количества пор. На таких участках кристалла и происходит осаждение никеля с образованием островковых структур металла размером до 500 нм, состоящих, в свою очередь, из более мелких частиц диаметром ~ 100 нм.

Таким образом, РЭМ исследования показали эффективное электроосаждение никеля в поры оксидного слоя на кристаллическом кремнии. Продемонстрирована прямая зависимость эффективности формирования и плотности покрытия частицами никеля (соотв. порами) композитной структуры Ni/SiO₂/Si, от флюенса ионов, как основного параметра формирования треков, и времени электрохимического осаждения. Однако граница раздела металл/полупроводник (частица/подложка), характеристики которой могут оказывать существенное влияние на свойства композитной структуры, в целом скрыты для РЭМ анализа от поверхности как минимум на толщину слоя диэлектрической матрицы оксида кремния.

XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ спектры никеля представлены на рис. 2. Для сопоставления поверхностно чувствительных TEY спектров их тонкая структура приводится в единой нормировке с результатами измерений FY, проведенных одновременно, и чувствительных к объему структуры. Для сопоставления приводятся данные XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ в режиме TEY для эталонных образцов. Основной пик (А)

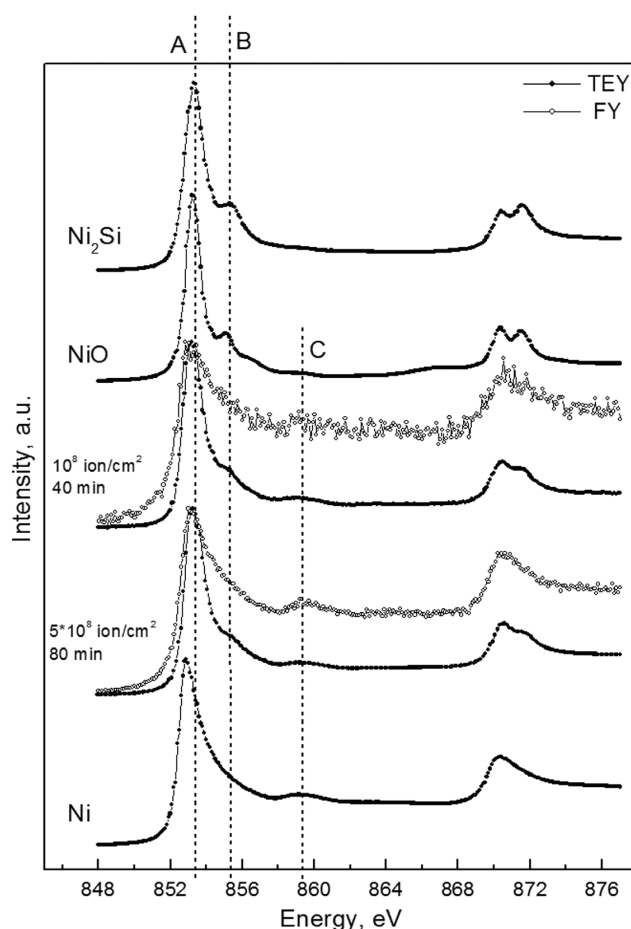


Рис. 2. XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ спектры полученные в режимах выхода электронов (темные точки) и выхода фотонов (серые точки) композитных структур Ni/SiO₂/Si сформированных при разных значениях флюенса и времени травления, а также для эталонных структур фольги металлического никеля, порошков оксида никеля NiO и силицида никеля Ni₂Si

[Fig. 2. XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ spectra registered in electron yield mode (dark dots) and photon yield mode (grey dots) for composite Ni/SiO₂/Si structures formed under different fluences and etching times together with reference structures data: metallic Ni foil, powders of NiO and nickel silicide Ni₂Si]

XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ спектра располагается при энергии 852.8 eV для металлического никеля, что на 0.5 eV ниже, чем в оксиде никеля (и в силициде, покрытием естественным окислом).

Если для результатов измерений в режиме TEY определение положения основного пика А представляется возможным (рис. 2), то в силу относительно слабой интенсивности сигнала данных в режиме FY это затруднительно. С другой стороны, для образца из группы Б «зашумленность» спектра FY наблюдается в значительно меньшей степени, свидетельствуя о достаточном количестве металли-

ческих частиц в пределах площади покрытия пучка синхротронного излучения, диаметров в 1 мм.

Отметим, однако, что установить наличие окисления никеля по распределению особенностей тонкой структуры спектра XANES Ni L_{2,3} достаточно легко в силу проявления иной заметной особенности при энергиях фотонов 855.5 eV (особенность В). Эта структура отмечается для TEY данных, полученных от структур с частицами никеля (рис. 2), что свидетельствует об окислении их поверхности. В то же время FY спектры XANES Ni L_{2,3} не содержат «оксидной» особенности В в области энергий ~ 855–856 eV, что говорит об отсутствии заметного количества оксида в объеме формирующихся столбиков никеля. Наблюдаемый на TEY-спектрах оксид, таким образом, является результатом атмосферного окисления при выдержке (хранении) образцов композитных структур Ni/SiO₂/Si в лабораторных условиях, а в процессе электроосаждения значительного окисления не происходит.

Наконец, отличительной спектральной особенностью металлического никеля является наличие на рис. 2 пика С, расположенного на расстоянии порядка 7 eV от пика А (~ 859.3 eV). Для образ-

цов композитных структур Ni/SiO₂/Si этот пик хорошо заметен, что подтверждает окисление лишь поверхности частичек никеля. Объемные данные выхода флюоресценции FY однозначно содержат особенность С, подтверждая металлическую природу объема столбиков в порах слоя SiO₂. Очевидно, что естественный оксид поверхности, покрывающий металлические частицы в порах матрицы SiO₂, имеет малую толщину, не превышающую нескольких нанометров. Об этом свидетельствуют сглаженные и уширенные особенности В тонкой структуры спектров XANES TEY на рис. 2. Глубина зондирования, по нашим оценкам и согласно [10], не превышает 15 nm, что позволяет при этом в сигнале TEY отличить и свойственную металлу особенность тонкой структуры С.

Специфика локального окружения атомов кислорода поверхности и объема изученных структур представлена спектрами XANES К-краев кислорода, зарегистрированных в режимах TEY и FY (рис. 3). Тонкая структура этих спектров значительно отличается в случае окисления кремния (матрица из оксида) и никеля, согласно эталонным спектрам соответствующих соединений. Диоксид

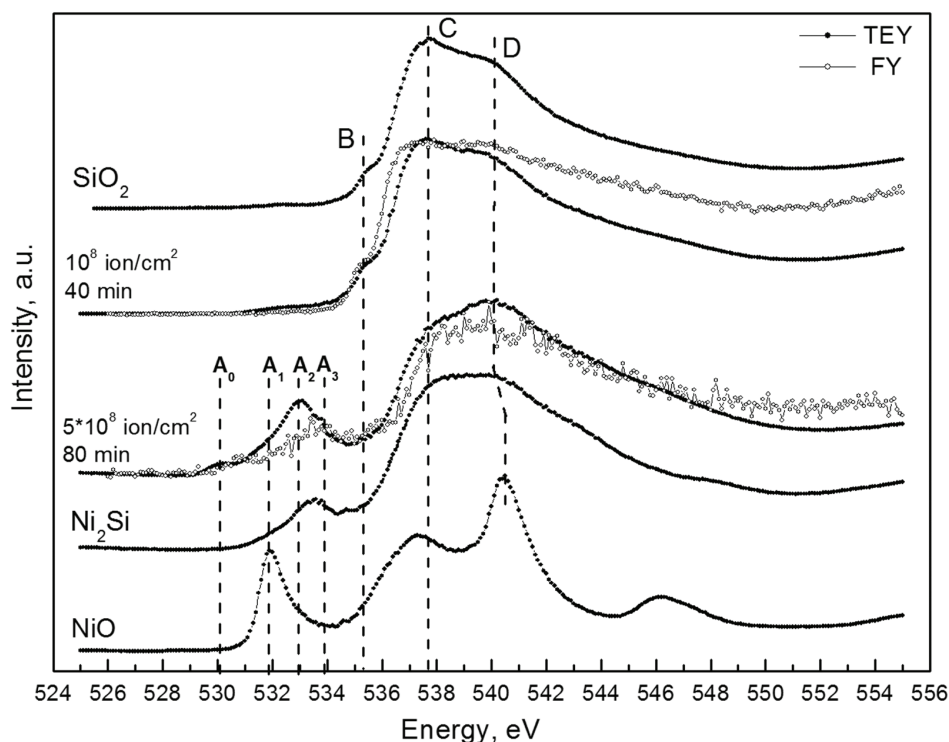


Рис. 3. XANES O K-спектры полученные в режимах выхода электронов (темные точки) и выхода фотонов (серые точки) композитных структур Ni/SiO₂/Si сформированных при разных значениях флюенса и времени травления, а также для эталонных структур: порошков оксида никеля NiO, силицида никеля Ni₂Si и пленки диоксида кремния [Fig. 3. XANES O K spectra registered in electron yield mode (dark dots) and photon yield mode (grey dots) for composite Ni/SiO₂/Si structures formed under different fluences and etching times together with reference structures data: powders of NiO, nickel silicide Ni₂Si and SiO₂ film]

кремния обладает выраженным краем поглощения при энергиях выше 534 eV с особенностями тонкой структуры В (~ 535.3 eV), С (~ 537.7 eV) и D (~ 540 eV). В то же время тонкая структура оксида никеля отличается существенно и имеет иное распределение тонкой структуры (см. особенность А1).

Отметим сходство О К XANES для силицида Ni_2Si , покрытого естественным оксидом (зарегистрирован в режиме ТЕУ), с данными для SiO_2 . Этот факт является, по нашему мнению, свидетельством того, что при окислении силицида в лабораторных условиях хранения этого соединения в форме порошка, связь атомов атмосферного кислорода преимущественно происходит с атомами кремния Ni_2Si . Однако для естественного оксида поверхности силицида характерна еще одна спектральная особенность в виде препика при энергиях 533.5 eV.

Для образца композитной структуры $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$, сформированной при минимальной дозе облучения и меньшем времени осаждения, спектр и для поверхности и для объема почти полностью соответствует XANES данным для SiO_2 . Этот факт говорит о столь незначительном окислении поверхности металла, что тонкая структура не проявляется «на фоне» интенсивного сигнала от матрицы диоксида кремния. Здесь нет противоречий с результатами исследований XANES $\text{Ni L}_{2,3}$ (рис. 2), так как в этом случае мы исследовали сигнал от атомов никеля, в то время как сигнал от матрицы SiO_2 , в котором с кислородом связаны атомы кремния, не вносил вклад в распределение особенностей спектров.

Иная ситуация наблюдается для состояния поверхности и объема образца группы Б, соответствующего пятикратному увеличению флюенса ионов при формировании латентных треков и двойному увеличению времени осаждения металла в поры. Напомним, что данные РЭМ указывают на образование островковых структур металла размером до 500 nm. В спектрах О К XANES режима ТЕУ (поверхностная чувствительность) у этих образцов присутствует тонкая структура с препиком при энергиях 529–535 eV, состоящая из заметных компонент А0, А1, А2 и А3. По нашему мнению, особенность А0 может быть связана с большим количеством кислородных вакансий естественного оксида, покрывающего столбики Ni , в то время как компонента А1 (оксид никеля NiO) заметна для поверхностно чувствительных ТЕУ данных этого образца. То есть на поверхности «островковых»

структур металла формируется естественный оксид. Далее, ТЕУ данные образца с более плотным покрытием поверхности металлом, имеют в области препика К-края кислорода еще две компоненты А1 и А2, равноотстоящие от основного препика А2 естественного оксида на поверхности силицида Ni_2Si . Этот факт свидетельствует о возможном образовании силицида никеля несколько отличного по стехиометрии от Ni_2Si , что вполне возможно при столь плотном покрытии поверхности пористого диоксида кремния металлом. Наконец для образца типа Б с максимальными значениями флюенса ионов и времени последующего осаждения в глубоких (объемных) слоях, согласно данным XANES О К в режиме FY, формируется силицид Ni_2Si . Об этом можно судить по положению особенности А3 и всего FY спектра в целом, полностью совпадающих с данными для эталона (рис. 3.) Ni_2Si , окисленного естественным путем.

ВЫВОДЫ

Для изучения образования фаз в композитных структурах $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ при заполнении никелем пор диоксида кремния возможно эффективное применение синхротронного метода XANES в «поверхностно-» и «объемно-» чувствительных режимах детектирования полного выхода электронов (ТЕУ) и фотонов (FY), соответственно. Получаемые данные позволяют охарактеризовать специфику локального окружения атомов, входящих в нанослой на поверхности изучаемых структур, не превышая 15 nm в глубине информационного слоя, и объема этих же структур, до микрометров, в рамках единого синхротронного эксперимента.

Электроосаждение металлического никеля в образцах типа А (в течение 40 минут) в поры, формируемые при значениях флюенса 10^8 ion/cm^2 , не приводит к заметному межатомному взаимодействию на поверхности и «объемных» границах раздела «металл-полупроводник» (металл-подложка) или «металл-диэлектрик» (металл-пленка).

Установлено, что в образцах типа Б пятикратное увеличение плотности пор и покрытия частицами металлического никеля (при двукратном увеличении времени травления пленки SiO_2) стимулирует межатомное взаимодействие сильно протравленной матрицы диоксида кремния с осаждаемым никелем. Это приводит к образованию силицида Ni_2Si в объемной части композитной структуры $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$, и несколько отличного от него силицида в поверхностных нанослоях, а также дает возможность плавного, через состав, управления

электронным строением композитных структур Ni/SiO₂/Si. Образование силицидов поверхности и объема следует учитывать для оптимизации транспортных свойств изученных структур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект №18-32-01046 мол_а) и при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германской лаборатории и каналов синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herino R. // *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, vol. 69–70, pp. 70–76. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00269-X
2. Sasano J., Murota R., Yamauchi Y., Sakka T., Ogata Y. H. // *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, pp. 125–130. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00383-8
3. Rumpf K., Granitzer P., Pult P., Reichmann A., Krenn H. // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 716–720. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.182
4. Granitzer P., Rumpf K., Krenn H. // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 735–738. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.259
5. Fink D., Alegaonkar P.S., Petrov A.V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. // *Nucl. Instr. Meth B*, 2005, vol. 236, pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.243
6. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. // *Thin Solid Films*, 2005, vol. 490, pp. 154–160. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.04.046
7. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. // *J. Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 9163–9169. DOI: 10.1007/s10853-007-1926-x
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Rabchynski S. M., Streltsov E. A. // *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 3879–3888. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.017
9. Турищев С. Ю., Парина Е. В., Федотова Ю. А., Мазаник А. В., Федотов А. К., Апель П. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 1, с. 54–58. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_010.pdf
10. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450–2465. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
11. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Парина Е. В., Коюда Д. А., Schleusener A., Sivakov V., Домашевская Э. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, pp. 130–141. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_014.pdf
12. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Попов А. Е., Коюда Д. А., Нестеров Д. Н., Спиринов Д. Е., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2015, т. 57, № 1, с. 145–152. DOI: 10.1134/S1063783415010072
13. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Коюда Д. А., Ершов А. В., Машин А. И., Парина Е. В., Нестеров Д. Н., Грачев Д. А., Карабанова И. А., Домашевская Э. П. // *ФТП*, 2017, т. 51, № 3 pp. 363–366. DOI: 10.1134/S1063782617030241
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 99, pp. 303–312. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Fedotova J., Saad A., Ivanou D., Ivanova Yu., Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Streltsov E., Tyutyunnikov S., Koltunowicz T. N. // *Electrical Review*, 2012, vol. 88, pp. 305–308.
16. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971, 132 с.
17. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1996, 403 p.
18. Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al. // *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 214422. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.214422
19. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Eliphe A. R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
20. Домашевская Э. П., Сторожилов С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. // *ФТТ*, 2008, т. 50, № 1, pp. 135–141. DOI: 10.1134/S1063783408010253
21. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., and Domashevskaya E. P. / Ed. Sattler Klaus D. *Systems of Silicon Nanocrystals and their Peculiarities (Chapter 5). Silicon Nanomaterials Sourcebook. Volume Two. Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017, 45 p.

UDC 538.9

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/726

Received 25.12.2018

Accepted 15.02.2019

THE COMPOSITE STRUCTURES BASED ON NICKEL RODS IN THE MATRIX OF SILICON DIOXIDE FORMATION PECULIARITIES STUDY USING SYNCHROTRON XANES IN THE ELECTRONS AND PHOTONS YIELD REGISTRATION MODES

© 2019 E. V. Parinova^{*1}, A. K. Fedotov², D. A. Koyuda¹, Yu. A. Fedotova³, E. A. Streltsov²,
N. V. Malashchenok², R. Ovsyannikov⁴, S. Yu. Turischev¹

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Belarusian State University

4, Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus

³BSU Institute for Nuclear Problems

11, Bobruiskaya str., 220030 Minsk, Belarus

⁴Helmholtz Zentrum Berlin 15, Alber Einstein str., 12489 Berlin, Germany

Abstract

Purpose. The aim of this work was atomic and electronic structure and phase composition study of submicron Ni rods arrays formed by electrochemical deposition in a porous SiO₂ matrix on crystalline silicon depending on the conditions of their production by the synchrotron technique of X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) in the near-surface layers sensitive registration mode of total electron yield detection and bulk sensitive registration mode of fluorescence yield detection.

Methods and Methodology. Nickel rods arrays were obtained by electrochemical deposition of metal into the pores of the silicon dioxide matrix formed by the ion-tracking technique. Latent tracks were formed by irradiating the SiO₂ layer with heavy gold ions at the Han-Meitner Institute accelerator (Berlin, Germany). In the first case, ion fluence under irradiation was $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, and etching time was 40 minutes (group A), in the second case ion fluence was $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, etching time was 80 minutes (group B). The initial SiO₂/Si structures (from the formed oxide layer to the finished porous matrix) and Ni/SiO₂/Si composite structures were studied using the scanning electron microscopy (SEM) with the use of LEO1455-VP microscope. The surface morphology was studied in the mode of secondary electrons detection. The local atomic and electronic structure in Ni/SiO₂/Si composite structures was studied by XANES spectra. XANES were simultaneously recorded by the method of measuring total electron yield and by the fluorescent photons detection mode. X-ray spectroscopy data were obtained at the Russian German beamline of BESSY II synchrotron of the Helmholtz Zentrum Berlin (Germany). The vacuum in the spectrometers chambers was 10^{-10} Torr, the instrument broadening was 0.1 eV. When registering TEY, the analysis depth was ~ 10 nm (O K absorption edge) and 15 nm (Ni L_{2,3} absorption edge). At the same time the depth of analysis for XANES data recording in fluorescence yield mode exceeds hundreds of nanometers. A pure gold foil signal was used to calibrate and normalize the experimental spectra. The following objects were used as reference objects: SiO₂ matrix without nickel filling, thermal SiO₂ film with thickness of 100 nm, commercial: metallic nickel, nickel oxide NiO, nickel silicide Ni₂Si produced by Alfa Aesar.

Results. SEM studies have shown effective electrodeposition of nickel in the pores of the oxide layer on crystalline silicon. The direct dependence of the formation efficiency and density of nickel particles coating (resp. pores) of the composite structure Ni/SiO₂/Si is demonstrated from the fluence of ions as the main parameter of the formation tracks, and the time of electrochemical deposition. However, the metal/semiconductor interface (particle/substrate), the characteristics of which can have a significant effect on the properties of the composite structure, is generally hidden for SEM analysis from the surface at least by the layer thickness of the silicon oxide dielectric matrix.

✉ Parinova Elena V., e-mail: parinova@phys.vsu.ru

For the phase formation studies in Ni/SiO₂/Si composite structures when nickel fill the pores of silicon dioxide, it is possible to effectively use the synchrotron XANES method in the “surface-” and “volume-” sensitive modes of the total yield of electrons or fluorescence yield detection respectively. The obtained data allow us to characterize the specifics of the local environment of the atoms included in the nanolayers on the surface of the studied structures, not exceeding 15 nm in the depth of the information layer, and the volume of the same structures, up to micrometers, in a single synchrotron experiment.

Conclusions. Electrodeposition of metallic nickel in type a samples (within 40 minutes) into pores formed at fluence values of 10⁸ ion/cm² does not lead to a noticeable interatomic interaction on the surface and the “volume” boundaries of the “metal-semiconductor” (metal-substrate) or “metal-dielectric” (metal-film). The samples with fivefold increased pores density and coated with the particles of metallic nickel (with a twofold increase in time of SiO₂ films etching) have the considerably stimulated interatomic interactions of strongly etched matrix of silicon dioxide with the deposited nickel. This leads to the formation of Ni₂Si silicide in the bulk part of the Ni/SiO₂/Si composite structure, and slightly different silicide in the surface nanolayers, that also enables smooth, through the composition, control of the electronic structure of the composite Ni/SiO₂/Si. The formation of surface and volume silicides should be taken into account to optimize the transport properties of the structures studied.

Keywords: nickel rods, silicon oxide, latent ion tracks, scanning electron microscopy, X-ray absorption near edge structure spectroscopy

SOURCE OF FINANCING

The study was supported by the RFBR (project No. 18-32-01046 mol_a) and in part by Ministry of Education and Science of Russia in the framework of State Tasks for Higher Education Organizations in Science for 2017–2019 (Project 16.8158.2017/8.9).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Director and administration of Helmholtz Zentrum Berlin, as well as to the Coordinators of the Russian-German laboratory and BESSY II beamlines.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Herino R. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, vol. 69–70, pp. 70–76. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00269-X
2. Sasano J., Murota R., Yamauchi Y., Sakka T., Ogata Y. H. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 559, pp. 125–130. DOI: 10.1016/S0022-0728(03)00383-8
3. Rumpf K., Granitzer P., Pütl P., Reichmann A., Krenn H. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 716–720. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.182
4. Granitzer P., Rumpf K., Krenn H. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 735–738. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.12.259
5. Fink D., Alegaonkar P. S., Petrov A. V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W. R., Hoppe K., Chadderton L. T. *Nucl. Instr. Meth B*, 2005, vol. 236, pp. 11–20. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.243
6. Ivanou D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., Mazanik A. V., Fink D., Petrov A. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 490, pp. 154–160. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.04.046
7. Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. *J. Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 9163–9169. DOI: 10.1007/s10853-007-1926-x
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Rabchynski S. M., Streltsov E. A. *Electrochimica Acta.*, 2008, vol. 53, pp. 3879–3888. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.017
9. Turishchev S. Yu., Parinova E. V., Fedotova J. A., Mazanik A. V., Fedotov A. K., Apel P. Yu. *Condensed Matter and Interfaces*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 54–58. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_010.pdf (in Russ.)
10. Erbil A., Cargill III G. S., Frahm R., Boehme R. F. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450–2465. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.2450
11. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Kolytina K. G., Parinova E. V., Koyuda D. A., Schlessener A., Sivakov V., Domashevskaya E. P. *Condensed Matter and Interfaces*, 2016, V. 18, no. 1, pp. 130–141. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_014.pdf (in Russ.)
12. Chuvchenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Popov A. E., Koyuda D. A., Nesterov D. N., Spirin D. E., Ovsyannikov R. Yu., Turishchev S. Yu. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 153–161. DOI: 10.1134/S1063783415010072
13. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Ershov A. V., Mashin A. I., Parinova E. V., Nesterov D. N., Grachev D. A., Karabanova I. A., Domashevskaya E. P. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3 pp. 349–352. DOI: 10.1134/S1063782617030241

14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 99, pp. 303–312. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00454-0
15. Fedotova J., Saad A., Ivanou D., Ivanova Yu., Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Streltsov E., Tyutyunnikov S., Koltunowicz T. N. *Electrical Review*, 2012, vol. 88, pp. 305–308.
16. Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ultrasoft X-ray spectroscopy*. Leningrad, LGU Publ., 1971, 132 p.
17. Stohr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1996, 403 p.
18. Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al. *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, p. 214422. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.214422
19. Barranco A., Yubero F., Espinys J. P., Groening P., González-Eliphe A. R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714. DOI: 10.1063/1.1927278
20. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognei O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. *Physics of the Solid State*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 139-145. DOI: 10.1134/S1063783408010253
21. Terekhov V. A., Turishchev S. Y., and Domashevskaya E. P. / Ed. Sattler Klaus D. *Systems of Silicon Nanocrystals and their Peculiarities (Chapter 5). Silicon Nanomaterials Sourcebook. Volume Two. Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2017, 45 p.

Паринова Елена Владимировна – к. ф.-м. н., н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2817-3547.

Федотов Александр Кириллович – д. ф.-м. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: fedotov@bsu.by

Койуда Дмитрий Анатольевич – м. н. с., Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Федотова Юлия Александровна – д. ф.-м. н., зам. директора, НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, Минск, Беларусь; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD 0000-0002-4471-0552.

Стрельцов Евгений Анатольевич – д. ф.-м. н., профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: streltea@bsu.by. ORCID iD 0000-0003-2939-8502.

Малащенко Николай Валерьевич – к. ф.-м. н., м. н. с., Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: che.malasche@bsu.by

Овсянников Руслан – PhD., н. с., Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD 0000-0001-6311-5516.

Турищев Сергей Юрьевич – д. ф.-мат. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3320-1979.

Parinova Elena V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-2817-3547.

Fedotov Aleksander K – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: fedotov@bsu.by

Koyuda Dmitry A – Researcher Associate, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Fedotova Julia A – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head, Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: julia@hep.by. ORCID iD 0000-0002-4471-0552.

Streltsov Eugene A. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: streltea@bsu.by. ORCID iD 0000-0003-2939-8502.

Malashchenok Nikolai V – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher Associate, Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: che.malasche@bsu.by

Ovsyannikov Ruslan – PhD., Scientist, Helmholtz Zentrum Berlin, Berlin, Germany; e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de. ORCID iD 0000-0001-6311-5516.

Turishchev Sergey Yu – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD 0000-0003-3320-1979.