

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАССИВОВ СУБМИКРОННЫХ СТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2013 С. Ю. Туришев¹, Е. В. Парина¹, Ю. А. Федотова²,
А. В. Мазаник³, А. К. Федотов³, П. Ю. Апель⁴

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Национальный Центр физики частиц и высоких энергий БГУ, ул. Богдановича 153-206, 220040 Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 20030, Беларусь

⁴Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри 6, 141980 Московская область, Дубна, Россия

Поступила в редакцию 31.12.2012 г.

Аннотация. Массивы столбиков Ni диаметром ~ 500 нм в матрице SiO₂, сформированных при помощи трековой технологии, исследовались методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения. Показано, что с применением технологии темплатно-ассистированного синтеза на основе электрохимического осаждения металлического никеля, столбики металла формируются случайным образом и преимущественно группами, внутри которых они в основном соединены тонкими перегородками шириной ~ 50 нм. Формирование столбиков также сопровождается образованием «шляпки», отстоящей от поверхности матрицы диоксида кремния. Получены микроскопические данные по распределению остаточной намагниченности.

Ключевые слова: магнитные материалы, трековая технология, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и фотоэмиссионная электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается устойчивый рост затрат на производство нанoeлектронных приборов, что приводит к поиску новых альтернативных электронных технологий, позволяющих уменьшать размеры приборных структур до нанометровых, в том числе на основе темплатно-ассистированного синтеза [1—2]. Разработка технологии синтеза и применения композиционных/многослойных наноструктур на темплатной основе в качестве альтернативы стандартным литографическим методам в микро- и нанoeлектронике интенсивно развивается во многих странах. Это обусловлено тем, что научной основой предлагаемой технологии являются физико-химические процессы в высоко скоррелированных спинтронных наносистемах [1—3]. Таким образом, проблема разработки физико-технологических основ темплатного синтеза на полупроводниковых подложках массивов наноструктур, проявляющих эффект гигантского магнитосопротивления и

специфических магнитных свойств, с возможностью электрической подстройки последних, является весьма актуальной [4—6].

Целью данной работы являлась характеристика морфологии массивов субмикронных столбиков никеля, сформированных в матрице SiO₂, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения (РЕЕМ — Photoemission Electron Microscopy).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Массивы столбиков никеля были сформированы электрохимическим осаждением из раствора NiSO₄ в поры субмикронного диаметра, созданные селективным химическим травлением треков после облучения тяжелыми быстрыми ионами ¹⁹⁷Au²⁶⁺ с энергией 350 МэВ и флюенсом 5·10⁸ см⁻². Слой SiO₂ толщиной 700 нм был получен посредством термического окисления (1100 °С, 10 ч, чистый кис-

лород) пластин кремния марки КЭФ 4,5 (ориентация поверхности (100)). Более детально методика формирования массивов наностолбиков никеля описана в [5].

Образцы исследовались методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) на приборе LEO1455-VP и методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе SolverPro.

С применением высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения накопительного кольца BESSY II Гельмгольц центра — Берлин (интенсивность синхротронного излучения $\sim 10^{22}$ фот/сек) был использован метод фотоэмиссионной электронной микроскопии РЕЕМ [7]. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры $L_{2,3}$ края рентгеновского поглощения никеля (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) с использованием излучения круговой поляризации и с разрешением по энергии сканирования 0,1 эВ. Измерения проводились при комнатной температуре. Для изучения морфологии поверхности, а также транспортных свойств путем регистрации распределения остаточной намагниченности (с использованием эффекта магнитного циркулярного дихроизма регистрация распределения остаточной намагниченности наблюдаемого поля зрения) использовалось поле зрения 10 мкм. Остаточное давление в камере составило 10^{-10} Торр, оценочная глубина информативного слоя (глубина выхода регистрируемых фотоэлектронов) ~ 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований морфологии поверхности и сколов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) поверхности сформированных образцов приведены на рис. 1. Согласно информации, полученной при изучении микроскопических изображений скола и поверхности, следует отметить, что столбики металла распределены в целом равномерно по поверхности (рис. 1 *a*) со средним покрытием 20 столбиков на 50 мкм^2 .

Нетрудно заметить, что в сформированных «грибообразных» столбиках имеются два основных морфологических элемента — полусферическая «шляпка», лежащая на поверхности, и «ножка» конусообразной формы, расположенная в матрице SiO_2 . При этом средний размер сформированных столбиков составляет $\sim 100\text{—}150$ нм в основании «ножки» (на границе с кремнием), ~ 250 нм — в диаметре «ножки» у поверхности темплата SiO_2 при диаметре «шляпки» столбика ~ 500 нм. Явно

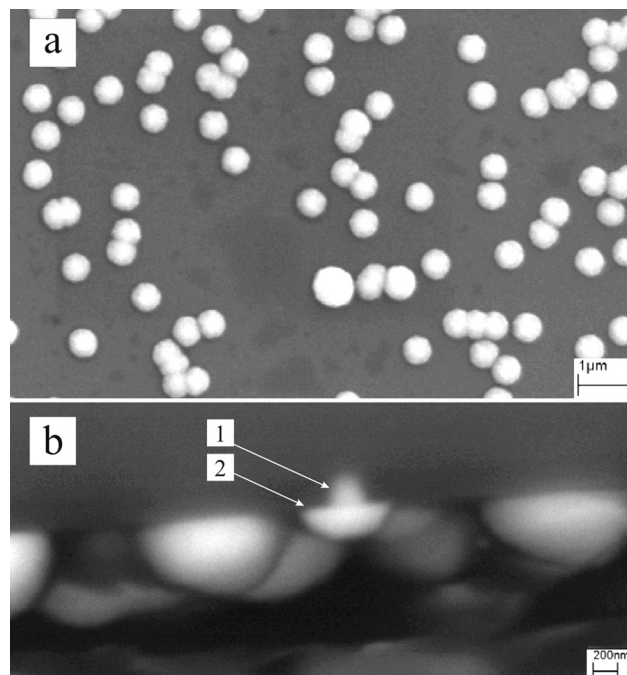


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности (*a*) массива столбиков никеля в матрице SiO_2 , и скола (*b*) исследуемого образца, содержащего столбики никеля (1 — «ножка» столбика, 2 — «шляпка» столбика)

конусообразная форма «ножки» столбика коррелирует с данными [5] и соответствует геометрии сформированной поры в матрице SiO_2 , заполняемой металлом [5].

Морфология поверхности по данным метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) представлена на рис. 2. Приведенное изображение подтверждает результат, полученный методом растровой электронной микроскопии, тем не менее, можно отметить, что, согласно данным РЭМ и АСМ, столбики формируются отдельно друг от друга.

Результаты исследования морфологии поверхности и микроскопического распределения остаточной намагниченности, полученные методом РЕЕМ, приведены на рис. 3. Это распределение позволяет отметить, что магнитные образования

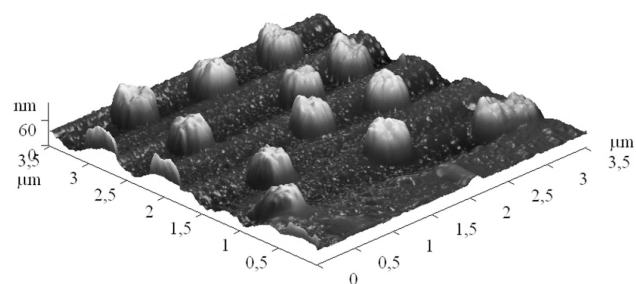


Рис. 2. АСМ изображения поверхностной части массива субмикронных столбиков никеля в матрице SiO_2

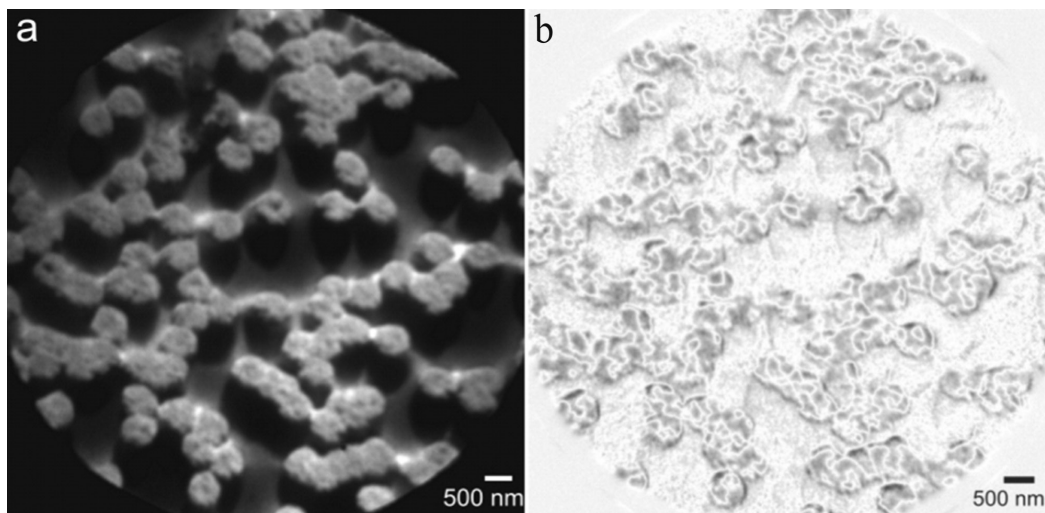


Рис. 3. РЕЕМ изображение морфологии (а) сформированных столбиков никеля в матрице SiO_2 совместно с распределением остаточной намагниченности (b)

из никеля на поверхности темплата не совсем совпадают с данными электронной и атомно-силовой микроскопии. Как видно, столбики формируются как единично, так и группами, от трех до свыше пятнадцати, образуя группировки размером, не превышающие 7 мкм, в которых, тем не менее, можно выделить и отдельные столбики с тем же диаметром шляпок ~ 500 нм. Необходимо отметить, что все столбики в упомянутых группировках соединены перегородками длиной до 300 нм и шириной менее 50 нм (рис. 3). Изображение РЕЕМ формируется при сканировании (изменении) энергии налетающих фотонов синхротронного излучения [7]. Полученное изображение зарегистрировано при энергии, соответствующей краю поглощения металлического никеля (852,9 эВ [8]), в отличие от оксида никеля NiO (энергия края поглощения 853,2 [8]). Соответственно, имея в данном случае изображение химического контраста, полученное при энергии указанного выше края поглощения, можно говорить о том, что исследованные столбики состоят из металлического никеля, ограниченные матрицей оксида кремния. Распределение остаточной намагниченности также регистрировалось с того же участка поверхности образца и в поле зрения микроскопа 10 мкм. Принимая во внимание факт регистрации изображения, приведенного на рис. 3 (b) при комнатной температуре и в отсутствии внешних магнитных полей, распределение остаточной намагниченности поверхности образца с распределенными столбиками Ni в матрице SiO_2 в целом нейтрально.

Анализ данных химического контраста интерфейса столбик/столбик (Ni/Ni), иначе соединительной перегородки (рис. 4 a), формирование которого отмечено во всех случаях неединичных столбиков (в группировках), показывает следующее. Образующийся Ni/Ni интерфейс (перегородки) также представляет собой металлический никель.

Распределение остаточной намагниченности (рис. 4 b) в единичном столбике, как и в поле зрения 20 мкм (рис. 3 b), в целом свойственно металлическому никелю. Тем не менее, отметим, что в области перегородки Ni/Ni интерфейса (рис. 4 б) встречается нулевое распределение остаточной намагниченности, что требует дополнительного изучения.

Проведенный выше анализ указывает на то, что, поскольку обнаруженные методом РЕЕМ перегородки между «шляпками» никелевых столбиков в группах не фиксируются методами АСМ, РЭМ (и EDX), они могут быть обусловлены остаточным тонким слоем никельсодержащей фазы, сформированной на поверхности темплата в процессе электрохимического заполнения пор.

ВЫВОДЫ

С применением ряда микроскопических методов показано формирование массивов столбиков металлического никеля с диаметром ~ 500 нм при их электрохимическом осаждении из раствора NiSO_4 в поры субмикронного диаметра, созданные трековым методом в матрице SiO_2 .

В работе продемонстрирована эффективность применения метода фотоэмиссионной электронной

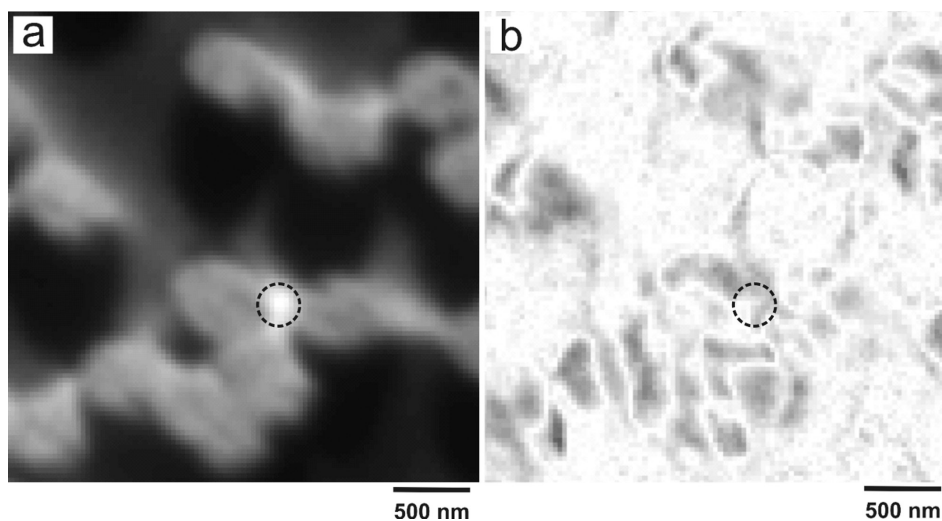


Рис. 4. РЕЕМ изображение морфологии (а) сформированных столбиков никеля в области перегородки (интерфейс Ni/Ni), распределение остаточной намагниченности в той же области (б)

микроскопии (РЕЕМ) с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения для характеристики массивов субмикронных столбиков никеля в матрице SiO₂ и распределения магнитного контраста по поверхности темплата.

Показано, что столбики металла формируются преимущественно группами, внутри которых они в основном соединены перегородками шириной ~50 нм (интерфейс Ni/Ni). Полученные при комнатной температуре данные по распределению остаточной намагниченности на поверхности образца подтверждают формирование соединенных перегородками столбиков никеля в матрице диэлектрика.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 12-02-31702, Гранта БРФФИ-ОИЯИ №Ф11Д-005 и при поддержке ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» Республики Беларусь (задание 2.4.08).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imry Y.*, in: *Nanostructures and Mesoscopic Systems*, Eds. W.P. Kirk, M.A. Reed, Academic, New York 1992. P. 11.
2. *Shang H., Cao G.*, in: *Springer Handbook of Nanotechnology*, Ed. B. Brushan, Springer, Berlin 2007. P. 161.
3. *Fink D., Sinha D., Opitz-Coutureau J., et al.* in: *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures (Reviews and Short Notes to Nanomeeting. 2005, Minsk, Belarus 2005)*, Eds. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, World Scientific, Singapore, 2005. P. 474.
4. *Fedotova J., Ivanou D., Ivanova Y., et al.* // *Acta Physica Polonica A*. 2011. V. 120. P. 133—135.
5. *Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., et al.* // *J Mater Sci*. 2007. V. 42. P. 9163—9169.
6. *Seifarth O., Krennek R., Tokarev I., et al.* // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. 16. P. 6552—6556.
7. Рентгеновская оптика и микроскопия: Пер. с англ. / под ред. Г. Шмаля и Д. Рудольфа. М.: Мир, 1987. 464 с.
8. *Regan T. J., Ohldag H., Stamm C., et al.* // *Phys. Rev.B*. 2001. V. 64. P. 214422.

Турищев Сергей Юрьевич — к.ф.-мат.н., с.н.с., кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Паринова Е. В. — аспирант, Воронежский государственный университет; e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Федотова Ю. А. — к.ф.-мат.н., зав. лабораторией, Национальный Центр физики частиц и высоких энергий БГУ; e-mail: fedotov@bsu.by

Turishchev Sergey Yu. — PhD (Phys.–Math.), senior researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Parinova E. V. — the postgraduate student, Voronezh State University, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Fedotova J. A. — PhD (Phys.–Math.), head of Laboratory, National Center of Particles and High Energy Particles of Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Мазаник А. В. — к.ф.-мат.н., доцент, Белорусский государственный университет; e-mail: fedotov@bsu.by

Федотов А. К. — д.ф.-мат.н., профессор, Белорусский государственный университет; e-mail: fedotov@bsu.by

Апель П. Ю. — д.х.н., заместитель начальника Центра прикладной физики, Объединенный институт ядерных исследований; e-mail: apel@nrmail.jinr.ru

Mazanik A. V. — PhD (Phys.–Math.), associate professor, Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Fedotov A. K. — grand PhD (Phys.–Math.), ptofessor, Belarusian State University; e-mail: fedotov@bsu.by

Apel P. Yu. — grand PhD (Chem.), the deputy of the head of Applied Physics Center Joint Institute for Nuclear Research; e-mail: apel@nrmail.jinr.ru