

# АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 50–58.  
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-1-50-58

УДК 621.315.592:548.7

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССИВОВ СТОЛБИКОВ НИКЕЛЯ В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2016 г. С. Ю. Турищев<sup>1</sup>, Е. В. Паринава<sup>1</sup>,  
Д. А. Коюда<sup>1</sup>, Д. Е. Спирин<sup>1</sup>, Д. Н. Нестеров<sup>1</sup>,  
Р. В. Романцов<sup>1</sup>, Ю. А. Федотова<sup>2</sup>,  
Е. А. Стрельцов<sup>2</sup>, Н. В. Малащенко<sup>2</sup>, А. К. Федотов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., д. 1, Воронеж, 394006, Россия

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет,  
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь

### Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке подходов так называемого темплатного (матричного) синтеза веществ различной природы. Например, осаждение частиц различных металлов и полупроводников в пористый кремний используют для создания контактов с целью применения последнего в фотоэлектронике [1–4]. Изучается возможность создания полупроводниковых приборов на основе заполненных треков в слое диоксида или оксинитрида

кремния на поверхности монокристаллического Si — так называемых TEMPOS-структур (*tunable electronic material with pores in oxide on silicon*) [5, 6]. Особый интерес представляет использование метода темплатного синтеза для создания устройств микро- и наноэлектроники в сочетании с электрохимическим осаждением (ЭО). Последнее позволяет контролировать процессы образования и роста зародышей осаждаемых веществ на атомарном уровне [6, 7]. При ЭО обеспечивается высокая точность контроля химического состава осаждаемого вещества за счет вы-

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray absorption near edge structure — XANES*) проведена диагностика массивов столбиков никеля, распределенных в матрице SiO<sub>2</sub> на подложке кремния. Столбики Ni получены методом электрохимического осаждения металла в поры матрицы диоксида кремния, сформированные трековым методом. Латентные треки получены путем облучения слоя SiO<sub>2</sub> тяжелыми ионами золота на ускорителе Института Хан-Майтнер (Берлин, Германия). Методом РЭМ установлены особенности заполнения пор металлом, показана специфика образования столбиков Ni, их морфология (поверхность и сколы). Электронно-энергетическое строение массивов столбиков Ni исследовано методом XANES с помощью высокоинтенсивного синхротронного излучения ультрамягкого рентгеновского диапазона накопительного кольца BESSY II Гельмгольц-центра г. Берлина. Путем анализа локального окружения атомов кремния, никеля и кислорода по данным синхротронного метода XANES изучена специфика фазового состава поверхностных слоев, включая границу раздела столбик–матрица. Возможное образование фазы силицида никеля показано лишь при определенных режимах формирования массивов столбиков: в случае частичного разрушения матрицы диоксида кремния и 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.

Турищев Сергей Юрьевич<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: tsu@phys.vsu.ru; Паринава Елена Владимировна<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: parinova@phys.vsu.ru; Коюда Дмитрий Анатольевич<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru; Спирин Дмитрий Евгеньевич<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: spirin@phys.vsu.ru; Нестеров Дмитрий Николаевич<sup>1</sup> — аспирант, e-mail: nesterov@phys.vsu.ru; Романцов Роман Вячеславович<sup>1</sup> — студент; Федотова Юлия Александровна<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией, Национальный Центр физики частиц и высоких энергий, e-mail: julia@hep.by; Стрельцов Евгений Анатольевич<sup>2</sup> — доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой электрохимии, e-mail: streltea@bsu.by; Малащенко Николай Валерьевич<sup>2</sup> — стажер младшего научного сотрудника, e-mail: che.malasche@bsu.by; Федотов Александр Кириллович<sup>2</sup> — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой энергофизики, e-mail: fedotov@bsu.by

сокой точности измерения заряда, протекающего в электрохимической ячейке. С помощью этого метода также возможно получение металлов и полупроводников с высокой степенью чистоты даже при использовании исходных материалов, не подвергавшихся специальной очистке. Электрохимический метод обладает высокой селективностью. Он позволяет вести осаждение на электроды–подложки сложной формы (мезопористые структуры, нанотрубки, наностолбики и др.) и больших размеров [8].

При темплатном синтезе развитая поверхность сформированных структур может играть ключевую роль в проявляемых свойствах, тесно связанных с ее атомным и электронным строением. Для изучения свойств массивов частиц магнитного материала в матрице  $\text{SiO}_2$  необходимы неразрушающие методы, позволяющие получить информацию не только о морфологии. Такие методы должны давать представление о локальном окружении атомов металла, кремния и кислорода в поверхностных слоях и на границах раздела фаз. Этими методами являются методы рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии.

Цель работы — характеристика методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray absorption near edge structure* — XANES) массивов субмикронных столбиков Ni, сформированных методом электрохимического осаждения в пористой матрице  $\text{SiO}_2$  на монокристаллическом кремнии в зависимости от условий их получения. Применимость метода XANES для анализа кремниевых структур, содержащих разнообразные объекты субмикронного и нанометрового масштаба, продемонстрирована в работах [9—12].

В гетероструктурах типа металл/полупроводник и металл/диэлектрик на твердотельных гетерограницах может происходить (например, вследствие диффузии) формирование различных нестехиометрических соединений. Это могут быть тонкие промежуточные, дофазовые и фазовые слои. Последние могут оказывать решающее влияние на специфические электрофизические и магнитные свойства, обнаруженные для указанных систем [13]. Поэтому одна из задач работы — контроль образования силицидных слоев в сформированной TEMPOS-гетероструктуре Si/Ni с помощью метода XANES.

### Образцы и методы исследований

Слой  $\text{SiO}_2$  толщиной ~500 нм был получен посредством термического окисления в атмосфере кислорода (чистота 99,9999 % (об.) при температуре 1100 °С в течение 10 ч) пластин кремния марки КДБ 40 с ориентацией (100). Формирование треков в диэлектрическом слое осуществляли путем облучения слоя  $\text{SiO}_2$  ионами  $^{197}\text{Au}^+$  с энергией 350 МэВ (ускоритель Института Хан–Майтнер, Берлин, Герма-

ния). Полученные таким образом латентные треки в оксиде кремния подвергали травлению при 20 °С в разбавленном водном растворе HF (массовая доля кислоты 1,35 %).

Электрохимическое осаждение никеля проводили в трехэлектродной ячейке (с разделенными электродными пространствами) со вспомогательным Pt-электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата IPC-ProL. Заполнение пор никелем проводили из раствора 0,5 М  $\text{NiSO}_4$  + 0,5 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при потенциале –1,0 В. Рабочий электрод пластины кремния освещали светодиодом синего света с мощностью светового потока  $J = 50$  мВт/см<sup>2</sup>. Освещение электродов необходимо ввиду того, что кремний с дырочным типом проводимости запирает протекание тока в условиях катодной электрохимической поляризации. Генерация фотоэлектронов в зоне проводимости кремния обеспечивает процесс восстановления катионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Исследовали четыре группы образцов: с различной толщиной оксидного слоя и диаметром пор, а также их различной поверхностной плотностью. Для образцов первой и второй групп флюенс ионов при облучении составлял  $10^8$  см<sup>-2</sup>, а для третьей и четвертой —  $5 \cdot 10^8$  см<sup>-2</sup>. Время травления — 40 мин (для первой и третьей) и 80 мин (для второй и четвертой групп). Для каждой группы было получено несколько образцов, показавших хорошую воспроизводимость микроструктуры и электронного строения.

Гетероструктуры Si/SiO<sub>2</sub> и Si/SiO<sub>2</sub>/Ni исследовали методом РЭМ при помощи микроскопа LEO1455-VP, а также методом XANES. Метод XANES дает информацию об электронно-энергетическом строении зоны проводимости относительно основного уровня, возбуждаемого рентгеновским излучением. Данный метод является неразрушающим и чувствительным к локальному окружению атомов заданного сорта [14—17]. Исследования методом XANES вблизи  $L_{2,3}$ - и K-краев поглощения кремния выполняли на синхротроне SRC Университета Висконсин—Мэдисон (Стоутон, США) на каналах MARK V и DCM соответственно. Вакуум в рабочей камере составлял  $10^{-10}$  торр (1 торр = 133,322 Па), аппаратное уширение — 0,05 эВ, глубина анализа — порядка 5 нм при регистрации Si  $L_{2,3}$ -краев. В случае регистрации K-краев кремния вакуум в камере спектрометра составлял  $10^{-8}$  торр, аппаратное уширение — 0,5 эВ, а глубина анализа — 65 нм [17]. Спектры XANES регистрировали методом измерения компенсационного тока с образца [16, 17]. Аналогичным образом были получены K-края поглощения кислорода и  $L_{2,3}$ -края никеля, которые исследовали на синхротроне BESSY II Гельмгольц-центра г. Берлина (Германия). Вакуум в рабочих камерах станций RGBL и SurICat составлял  $10^{-10}$  торр, аппаратное уширение — 0,1 эВ, глубина анализа — порядка 10 нм (O K)

и 15 нм ( $Ni L_{2,3}$ ). Применяли стандартные процедуры калибровки и нормировки при помощи сигнала чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовали: матрицу  $SiO_2$  без наполнения никелем, термическую пленку  $SiO_2$  толщиной 100 нм, а также коммерческие: металлический никель, оксид никеля ( $NiO$ ), силицид никеля ( $Ni_2Si$ ) производства Alfa Aesar [18].

### Результаты и их обсуждение

#### Электронно-микроскопические исследования.

Данные, полученные методом РЭМ для всех четырех групп образцов приведены на рис. 1. На вставках к рис. 1 приведены более детальные изображения столбиков с указанием характерных диаметров «шляпок» (а, в, д, ж) и сколов, с оценочными формами электрохимически сформированных столбчатых структур  $Ni$  (б, г, е, з). Анализ РЭМ-изображений показал, что столбики металла распределены по поверхности достаточно равномерно. Однако наряду с изолированными островками металла на некоторых участках поверхности отчетливо видны и их группы (см. вставки на рис. 1). 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.

Для образцов группы 1 высота и диаметр пор составляют ~200–400 нм. Причем никель заполняет не все поры (см. рис. 1, а). Это свидетельствует о том, что часть пор не протравлена до поверхности монокристалла  $Si$ , и электрокристаллизация металла в них не происходит из-за наличия на дне пор диэлектрической прослойки из  $SiO_2$ . В 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.

При анализе РЭМ-изображений скола и поверхности образцов группы 2 (см. рис. 1, в и г) можно сделать вывод, что высота пор уменьшается и составляет ~100 нм. Это происходит за счет увеличения времени травления  $SiO_2$  от 40 до 80 мин. По сравнению с образцами группы 1, диаметр пор становится заметно больше и составляет ~500–600 нм. Катодное осаждение никеля в образцы группы 2 происходит более равномерно. Практически не остается незаполненных пор. Причем при сопоставимом времени осаждения не происходит образования металла («шляпок») на поверхности диоксида кремния. При больших временах травления удаляется диэлектрический слой на дне пор, и становится возможным транспорт фотоэлектронов из кремния, необходимых для восстановления катионов  $Ni^{2+}$ .

Для образцов группы 3 (см. рис. 1, д и е) высота и ширина пор составляют ~200 нм. Совпадение этих

величин для образцов из групп 1 и 2 связано с одинаковым временем травления в плавиковой кислоте. Отличие состоит в том, что во втором случае поверхностная концентрация пор выше за счет большего флюенса облучения ионами (см. рис. 1, а, б, д, е). Вновь можно говорить о «сборке»  $Ni$ -столбиков на определенных участках поверхности в небольшие группы.

В образцах группы 4 ввиду более высокой поверхностной концентрации пор (по сравнению с образцами групп 1 и 2) и большего времени травления (по сравнению с группой 3) происходит образование достаточно больших участков поверхности кремния, свободных от оксидного слоя. На таких участках монокристалла и происходит осаждение никеля. Частицы никеля формируют на кремнии слой, толщина которого составляет ~100 нм. Возможно образование островков металла размером до 500 нм, состоящих, в свою очередь, из более мелких частиц диаметром ~100 нм.

Таким образом, можно говорить об эффективном электроосаждении никеля в поры  $SiO_2$ -матрицы на монокристаллическом кремнии. Как правило, электронуклеация приводит к формированию столбиков металла. При заполнении поры они могут разрастаться выше поверхности диоксида кремния, формируя характерные «шляпки». Никель в порах формирует усеченные конусы, диаметр которых меньше на границе с кремнием, чем на поверхности оксидной пленки. Высота столбиков металла определяется высотой пор оксидного слоя.

**Рентгеноспектральные исследования.** На рис. 2 представлены  $Si L_{2,3}$ -спектры образцов групп 1–4, содержащих столбики никеля, а также спектры эталонных образцов: пленок  $SiO_2$  (как исходной, так и после облучения и травления в  $HF$ ) и  $Ni_2Si$ . Спектр  $SiO_2$ -матрицы до наполнения ее  $Ni$  отличается от эталонного диоксида кремния лишь более широким пиком при 108,5 эВ. Вероятно, это вызвано некоторым разупорядочением в структуре пленки  $SiO_2$  в результате формирования треков и пор. Наполнение пор никелем вызывает дальнейшие изменения в локальном окружении атомов кремния на гетерогранице с металлом. Обращает на себя внимание близость спектров  $Ni_2Si$  и образцов группы 4. Как было показано выше, для этой партии наблюдается наибольшая степень химического стравливания слоя  $SiO_2$ . Кроме того, значительно возрастает площадь контакта  $Si/Ni$ , что создает предпосылки для формирования силицида на этой твердотельной гетерогранице. Тонкая структура двойного пика ~106 эВ для образцов группы 4 разрешена лучше, чем для эталонного образца  $Ni_2Si$ . Это указывает и на наличие  $SiO_2$  (островки оксида достаточно больших размеров присутствуют на РЭМ-изображениях поверхности). Глубина информативного слоя для данных спектров составляет ~5 нм [17]. Поэтому нельзя полностью исключать вклада в тонкую структуру спектра  $Ni_2Si$  поверхностного оксида, образующегося за счет длительного контакта образцов с кислородом воздуха.

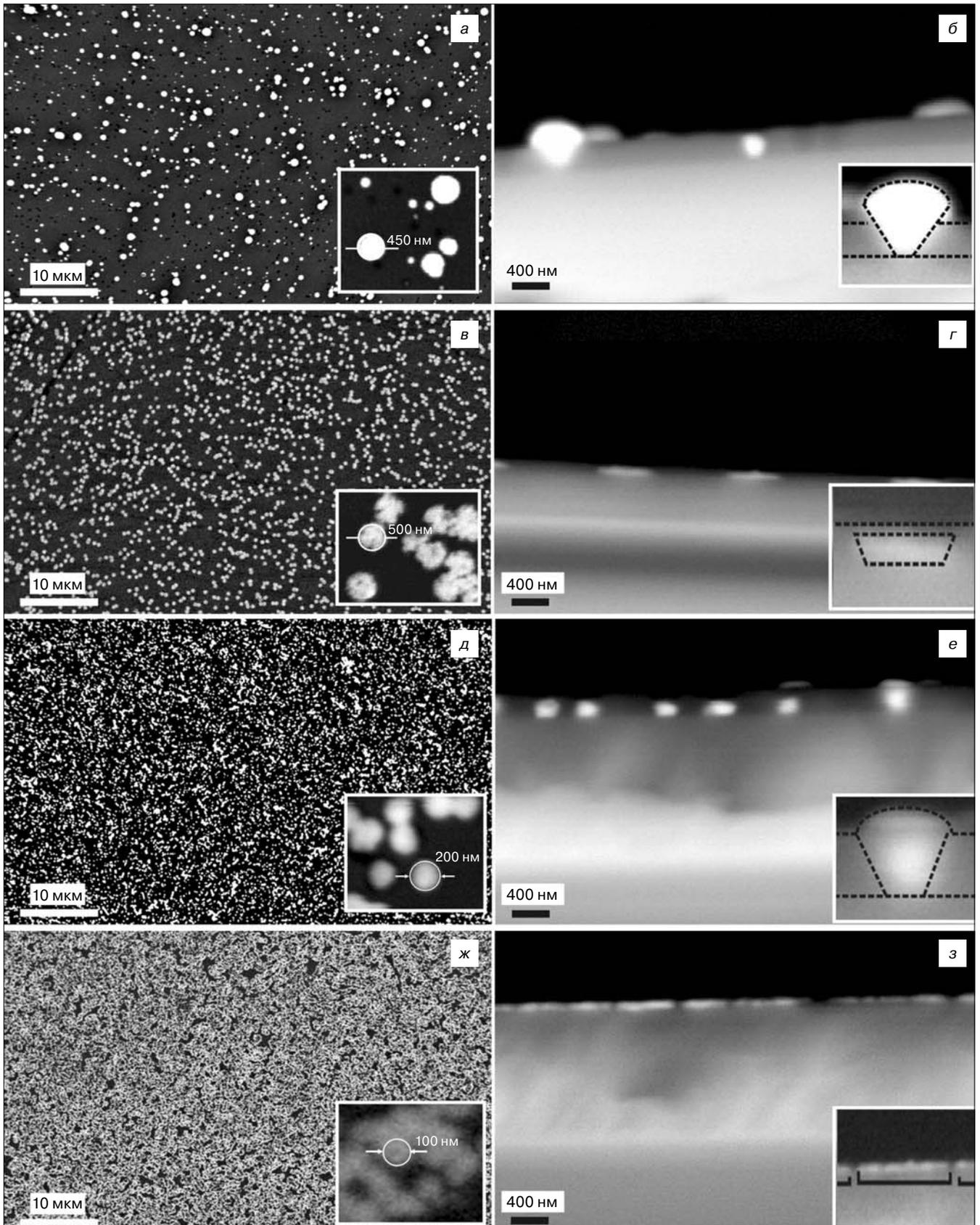


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов, содержащих столбики Ni различных размеров, сформированных при различных технологических условиях: а, б — группа 1, доза облучения  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , время травления трека матрицы  $\text{SiO}_2$  40 мин; в, г — группа 2,  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , 80 мин; д, е — группа 3,  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , 40 мин; ж, з — группа 4,  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , 80 мин. Вставки — размеры (а, в, д, ж) и геометрия (б, г, е, з) отдельно взятых столбиков для заданного режима формирования

Fig. 1. SEM images of specimens with differently sized Ni rods formed under different process conditions: (а and б): group 1, dose  $10^8 \text{ см}^{-2}$ ,  $\text{SiO}_2$  matrix track etching time 40 min; (в and г) group 2,  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , 80 min; (д and е) group 3,  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , 40 min; (ж and з) group 4,  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , 80 min. Insets: (а, в, д and ж) sizes and (б, г, е and з) shapes of discrete rods for this growth mode

XANES–спектры Si, зарегистрированные при возбуждении остоного K–уровня, представлены на рис. 3. Глубина информативного слоя составляла ~65 нм [17]. Отметим, что поверхностно–чувствительные спектры Si  $L_{2,3}$  показывали некоторую разупорядоченность в структуре оксида приповерхностного слоя (~5 нм). Однако на больших глубинах этого не наблюдается. Анализ спектров свидетельствует о том, что локальное окружение атомов кремния атомами кислорода практически одинаково в образцах групп 1–3, а также в пленке  $\text{SiO}_2$  до и после операций облучения и химического травления. Резко выделяются два спектра: для  $\text{Ni}_2\text{Si}$  и образцов группы 4. Как отмечалось выше, в образцах этой группы наблюдается максимальная площадь контакта монокристаллического кремния с частицами электроосажденного никеля. Таким образом, XANES–спектры Si относительно остоного K–уровня хорошо согласуются со спектрами Si остоного  $L_{2,3}$ –уровня, которые также указывают на взаимодействие атомов кремния и никеля.

Анализ XANES–спектров никеля, представленных на рис. 4, позволяет выделить следующие

их особенности. Наиболее интенсивный пик А для металлического Ni (состояние поверхности контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) по своему энергетическому положению на 0,3 эВ смещен по сравнению с NiO и  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Пик В наблюдается только для оксида и силицида и находится на расстоянии ~2 эВ от главного пика края  $L_3$  (850–865 эВ). Отличительной особенностью никеля является наличие пика С на расстоянии ~7 эВ от пика А. Для всех образцов с электроосажденным никелем пик С также регистрируется, причем его относительная интенсивность остается без изменений. Этот факт говорит о слабом естественном окислении столбиков металлического никеля. Последнему заключению соответствует также форма пика D ( $L_2$ –край поглощения). В случае эталонных спектров оксида и силицида он существенно раздвоен, в отличие от слабораздвоенного пика D для исследованных образцов, и тем более от бесструктурного пика для чистого металла. Таким образом, можно говорить о том, что Ni–столбики, сформированные в данной работе, являются преимущественно металлическими и лишь незначительно подвергаются окислению

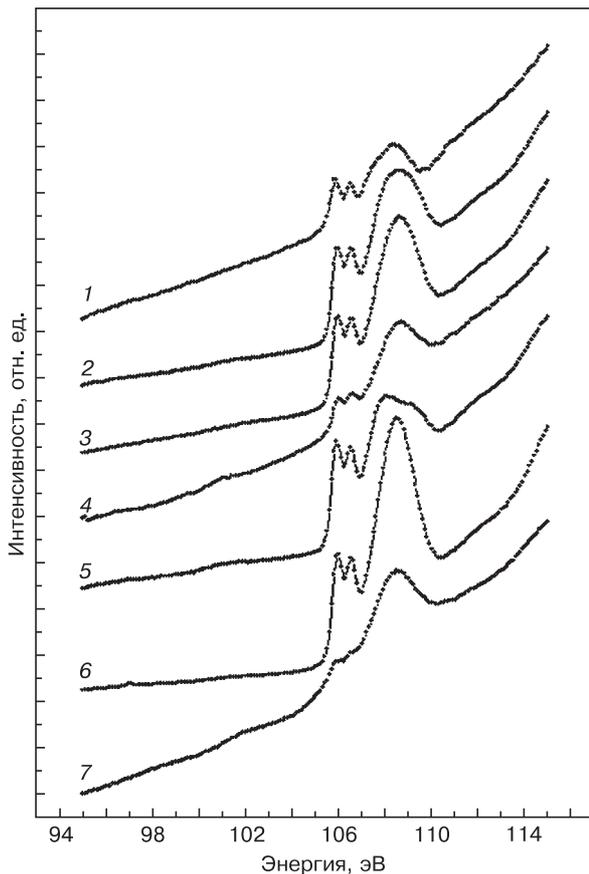


Рис. 2. XANES Si  $L_{2,3}$ –спектры исследованных (1–4) и эталонных (5–7) образцов:

1–4 – образцы групп 1–4 соответственно; 5 – исходная матрица  $\text{SiO}_2$ ; 6 – 100 нм пленка  $\text{SiO}_2$ ; 7 – коммерческий порошок  $\text{Ni}_2\text{Si}$

Fig. 2. XANES Si  $L_{2,3}$  spectra for (1–4) test and (5–7) reference specimens:

(1–4): specimen groups 1–4, respectively; (5) source  $\text{SiO}_2$  matrix; (6) 100 nm  $\text{SiO}_2$  film; (7) commercial  $\text{Ni}_2\text{Si}$  powder

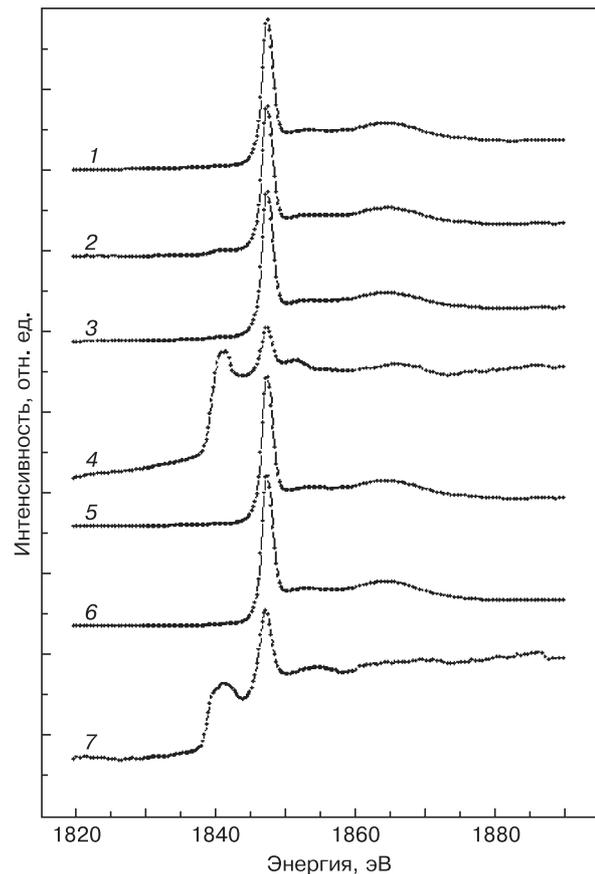


Рис. 3. XANES Si K–спектры исследованных (1–4) и эталонных (5–7) образцов:

1–4 – образцы групп 1–4 соответственно; 5 – исходная матрица  $\text{SiO}_2$ ; 6 – 100 нм пленка  $\text{SiO}_2$ ; 7 – коммерческий порошок  $\text{Ni}_2\text{Si}$

Fig. 3. XANES Si K spectra for (1–4) test and (5–7) reference specimens:

(1–4): specimen groups 1–4, respectively; (5) source  $\text{SiO}_2$  matrix; (6) 100 nm  $\text{SiO}_2$  film; (7) commercial  $\text{Ni}_2\text{Si}$  powder

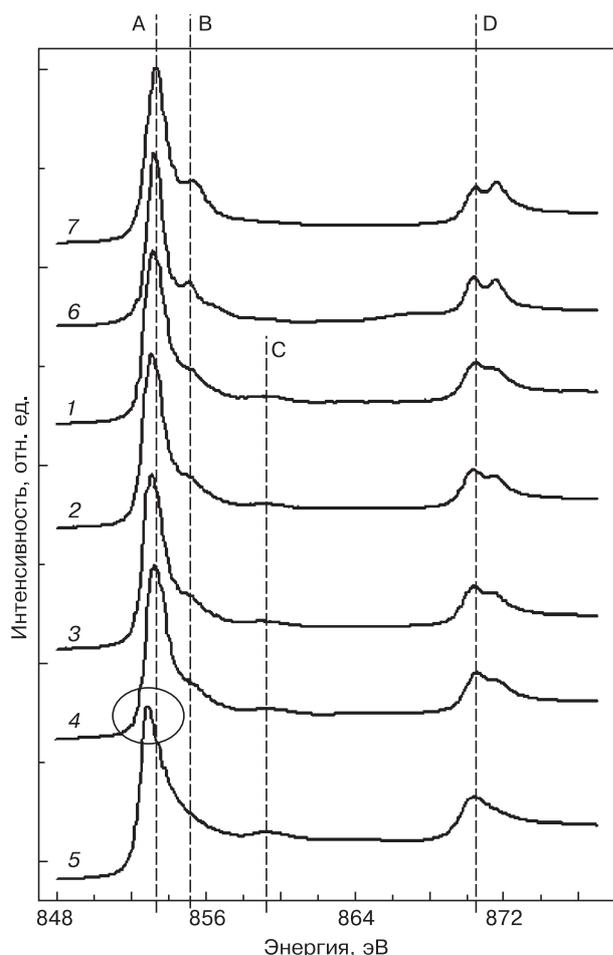


Рис. 4. XANES Ni  $L_{2,3}$ -спектры исследованных (1–4) и эталонных коммерческих (5–7) образцов: 1–4 — образцы групп 1–4 соответственно; 5 — чистый металлический никель, 6 — оксид никеля NiO; 7 — порошок  $Ni_2Si$

Fig. 4. XANES Ni  $L_{2,3}$  spectra for (1–4) test and (5–7) commercial reference specimens: (1–4): specimen groups 1–4, respectively; (5) source  $SiO_2$  matrix; (6) 100 nm  $SiO_2$  film; (7) commercial  $Ni_2Si$  powder

на воздухе в тонком поверхностном слое. (Скорее всего, происходит образование дофазового оксида.) XANES-спектры Ni не позволяют однозначно подтвердить образование силицида для образцов группы 4, так как  $L_{2,3}$ -спектры NiO и  $Ni_2Si$  практически идентичны (например, по причине самопроизвольного частичного окисления эталонного порошкообразного силицида).

Важную информацию о фазовых превращениях на поверхности образцов, в частности о возможном окислении никеля, можно получить из анализа XANES-спектров K-краев кислорода (рис. 5). Отметим, что для диоксида кремния характерными являются пики B, C и D. Причем последние два составляют один широкий максимум в области энергий от 537,5 до 540 эВ. Спектральные максимумы C и D обнаруживаются и в спектре эталонного оксида никеля, которому в целом свойственна более выраженная тонкая структура. Существенным отличием этого образца является наличие пика  $A_1$

при ~532 эВ (см. рис. 5), характеризующего NiO. В XANES-спектре K-краев кислорода для силицида никеля, в силу естественного окисления эталонного  $Ni_2Si$ , наблюдали край поглощения кислорода. Характерными особенностями этого края являются пик  $A_3$  в области низких энергий фотонов (~533,6 эВ), а также широкий и бесструктурный максимум в энергетическом диапазоне 537,5–540 эВ, по форме близкий к аналогичному в  $SiO_2$  (см. рис. 5).

Для образцов групп 1, 2 и 3 характерна тонкая структура XANES-спектров K-краев кислорода, присущая в основных чертах эталонному диоксиду кремния. Это указывает на отсутствие каких-либо взаимодействий осаждаемого металла и окружающей матрицы. Присутствие особенности  $A_2$  вызвано дефектами в используемой матрице диоксида кремния [19, 20]. Оно не может быть обусловлено специфической локальной окружением атомов кислорода, как это наблюдалось в работах [21, 22] для кристаллического  $SiO_2$ . Действительно, при создании латентных треков ионным облучением и последующем растравливании треков в поры упаковка кремний-кислородных тетраэдров  $SiO_4$  (основной структурной единицы  $SiO_2$ ) будет иметь существенные нарушения, которые проявляются в спектре XANES как пик  $A_2$  (см. вставку 1 на рис. 5). Подтверждением этому является и тот факт, что для максимально «разупорядоченного» образца (группа 3), для которого флюенс ионов был в пять раз выше, спектральная особенность  $A_2$  проявлялась заметнее всего.

Форма и распределение основных особенностей XANES-спектра K-краев кислорода образца группы 4 существенно отличаются от первых трех серий. Наиболее показательное присутствие двухкомпонентного пика в области энергий 530,7–534,8 эВ. При разложении этого пика путем подбора кривых методом наименьших квадратов (см. вставку 2 к рис. 5) одна компонента по положению совпадает с «дефектным»  $A_2$  (532,9 эВ), а вторая — с пиком  $A_3$  естественно окисленного  $Ni_2Si$ . Наблюдаемые закономерности подтверждают наличие силицида никеля при формировании образца группы 4, что отмечалось выше. Этот факт подтверждает образование достаточно больших участков поверхности кремния, свободных от оксидной матрицы. На эти участки происходит осаждение никеля с образованием переходных слоев, состоящих из  $Ni_2Si$ . Бесструктурная особенность спектра XANES-спектра K-краев кислорода образца группы 4 в области энергий выше 536 эВ (максимумы C—D) имеет качественное сходство с эталонными спектрами оксида кремния и естественно окисленного силицида никеля. Это также говорит о присутствии  $SiO_2$  и  $Ni_2Si$  в изученном слое поверхности.

Еще одна отличительная черта K-спектра поглощения кислорода образца группы 4 — спектральная особенность  $A_0$ , не встречающаяся ни в одном из рассмотренных образцов ( $h\nu \sim 530$  эВ). По ана-

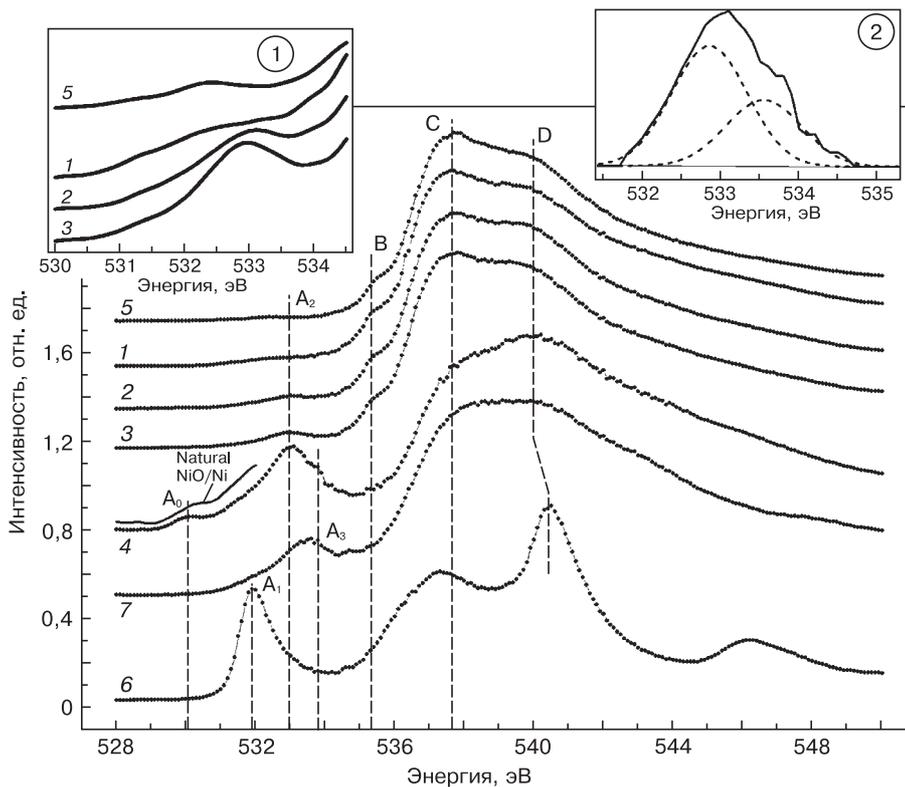


Рис. 5. XANES  $O_2$   $K$ -спектры кислорода исследованных (1–4), термической пленки  $SiO_2$  (5) и эталонных коммерческих (6, 7) образцов:

1–4 — образцы групп 1–4 соответственно; 5 — термическая пленка  $SiO_2$ ; 6, 7 — порошки оксида никеля  $NiO$  и силицида никеля  $Ni_2Si$  соответственно.

Вставка 1 — увеличенное изображение особенности  $A_2$ , связанной с дефектами в используемой матрице  $SiO_2$ . Вставка 2 — разложение двухкомпонентного пика образца группы 4 в области энергий 530,7–534,8 эВ

Fig. 5. XANES  $O_2$   $K$  spectra for (1–4) test specimens, (5) thermal  $SiO_2$  film and (6 and 7) commercial reference specimens.

(1–4): specimen groups 1–4, respectively; (5) thermal  $SiO_2$  film; (6 and 7)  $NiO$  and  $Ni_2Si$  powders, respectively.

Inset 1: magnified image of the  $A_2$  feature related to defects in the  $SiO_2$  matrix.

Inset 2: deconvolution of the double peak for group 4 specimen at 530.7–534.8 eV

логии с особенностью  $A_2$ , обусловленной наличием дефектов в оксиде кремния, можно предположить, что особенность  $A_0$  связана с естественным оксидом, покрывающим  $Ni_2Si$ . Однако детальная съемка XANES-спектра  $K$ -краев кислорода от имевшегося в распоряжении авторов образца не подтвердила это предположение. Наконец,  $A_0$  может иметь природу дефектов оксида никеля. Для проверки этого предположения использовали эталонную фольгу никеля с *in situ* механически очищенной поверхностью. Контроль состояния поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал наличие слабого сигнала от оставшегося естественного оксида. После процедуры очистки зарегистрировали спектр поглощения кислорода для этого образца (обозначим его как «natural  $NiO/Ni$ »). На рис. 5 над спектром образца группы 4 приведена часть этого спектра, имевшего схожую с  $A_0$  особенность. Это подтверждает предположение о слабом естественном окислении столбиков металлического никеля, сделанное выше. Также наличие особенности  $A_0$  может указывать на небольшое количество остаточных окисленных форм  $Ni(II)$ , образующихся

поры, так и переполненные. В последнем случае наблюдается формирование «грибообразных шляпок» с диаметром выше ширины поры на поверхности оксидной матрицы. Столбики металла формируются как единично, так и группами. При большой плотности пор они могут образовывать островковые структуры субмикронного размера на поверхности подложки кремния.

Детальное изучение локального окружения атомов никеля, кремния и кислорода синхротронным методом XANES показало отсутствие существенных взаимодействий на поверхности и в приповерхностных слоях между атомами металла и матрицы (подложки). Установлено, что окисление столбиков никеля в целом происходит незначительно, несмотря на длительное время их контакта с кислородом воздуха. Лишь при максимальной плотности столбиков, как результат сочетания максимального флюенса ионы и времени травления оксидной матрицы, на твердотельной гетерогранице  $Si/Ni$  высока вероятность формирования  $Ni_2Si$ . Роль образования силицида следует учитывать не только при изучении зарядового транспорта в таких гетероструктурах,

в результате процессов хемосорбции никеля при электрохимическом осаждении на поверхности матрицы  $SiO_2$ . В остальном же спектр natural  $NiO/Ni$  имел форму, близкую к  $NiO$ , однако сильно зашумленную в высокоэнергетической области ( $h\nu > 535$  эВ). Поэтому полностью этот спектр не приведен.

## Заключение

Методами РЭМ и XANES исследованы микроструктура и локальное окружение никеля, электрохимически осажденного в виде столбиков в поры матрицы  $SiO_2$  на подложках монокристаллического  $Si(100)$ .

Установлено, что поры в матрице  $SiO_2$ , сформированные химическим травлением латентных треков, полученных при прохождении через оксид ионов высокой энергии, эффективно заполняются осадком никеля, который принимает форму усеченных конусов. В зависимости от условий электрохимического осаждения и технологических условий получения пор (флюенс ионы, время травления оксида) удается сформировать как частично заполненные металлом

но и при объяснении наблюдавшихся ранее эффектов гигантского магнитосопротивления.

#### Библиографический список

1. Herino, R. Nanocomposite materials from porous silicon / R. Herino // Mater. Sci. Eng. B. – 2000. – V. 69–70. – P. 70–76.
2. Sasano, J. Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating / J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka, Y. H. Ogata // J. Electroanal. Chem. – 2003. – V. 559. – P. 125–130.
3. Rumpf, K. Structural and magnetic characterization of Ni-filled porous silicon / K. Rumpf, P. Granitzer, P. Pölt, A. Reichmann, H. Krenn // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515. – P. 716–720.
4. Granitzer, P. Micromagnetics of Ni-nanowires filled in nanochannels of porous silicon / P. Granitzer, K. Rumpf, H. Krenn // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515. – P. 735–738.
5. Fink, D. High energy ion beam irradiation of polymers for electronic applications / D. Fink, P. S. Alegaonkar, A. V. Petrov, M. Wilhelm, P. Szimkowiak, M. Behar, D. Sinha, W. R. Fahrner, K. Hoppe, L. T. Chadderton // Nucl. Instr. Meth. B. – 2005. – V. 236. – P. 11–20.
6. Ivanou, D. K. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si (100) wafers or into nanopores in SiO<sub>2</sub>/Si (100) structure / D. K. Ivanou, E. A. Streltsov, A. K. Fedotov, A. V. Mazanik, D. Fink, A. Petrov // Thin Solid Films. – 2005. – V. 490. – P. 154–160.
7. Ivanova, Yu. A. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO<sub>2</sub> template / Yu. A. Ivanova, D. K. Ivanou, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, E. Yu. Kaniukov, D. Fink // J. Materials Science. – 2007. – V. 42. – P. 9163–9165.
8. Ragoisha, G. A. Multiparametric characterisation of metal-chalcogen atomic multilayer assembly by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy / G. A. Ragoisha, A. S. Bondarenko, N. P. Osipovich, S. M. Rabchynski, E. A. Streltsov // Electrochimica Acta. – 2008. V. 53. – P. 3879–3888.
9. Turishchev, S. Yu. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity / S. Yu. Turishchev, V. A. Terekhov, V. M. Kashkarov, E. P. Domashevskaya, S. L. Molodtsov, D. V. Vyalykh // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – V. 156–158. – P. 445–451.
10. Terekhov, V. A. Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation / V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev, V. M. Kashkarov, E. P. Domashevskaya, A. N. Mikhailov, D. I. Tetel'baum // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures – 2007. – V. 38, iss. 1–2. – P. 16–20. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.030
11. Домашевская, Э. П. XANES- и USXES-исследование межатомных взаимодействий в нанокompозитах (Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>)<sub>1-x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> / Э. П. Домашевская, С. А. Сторожилов, С. Ю. Турищев, В. М. Кашкаров, В. А. Терехов, О. В. Стогней, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, С. Л. Молодцов // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 135.
12. Turishchev, S. Yu. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon / S. Yu. Turishchev, V. A. Terekhov, E. V. Parinova, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, A. K. Fedotov // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013. – V. 16, Iss. 6. – P. 1377–1381. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.04.020
13. Fedotova, J. Gigantic magnetoresistive effect in n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni nanostructures fabricated by the template-assisted electrochemical deposition / J. Fedotova, A. Saad, D. Ivanou, Yu. Ivanova, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, E. Streltsov, S. Tyutyunnikov, T. N. Koltunowicz // Electrical Rev. – 2012. – V. 88. – P. 305–308.
14. Зимкина, Т. М. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1971. – 132 с.
15. Румш, М. А. К вопросу о применении вторичных электронных умножителей для исследования спектров мягкого рентгеновского излучения / М. А. Румш, А. П. Лукирский, В. Н. Щемелев // Изв. АН СССР. Сер. Физ. – 1961. – Т. 25 (8). – С. 1060–1065.
16. Stohr, J. NEXAFS spectroscopy / J. Stohr – Berlin : Springer, 1996 – P. 403.
17. Kasrai, M. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy / M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, K. H. Tan // App. Surf. Sci. – 1996. – V. 99. – P. 303–302.
18. Alfa Aesar. <http://www.alfa.com>
19. Poe, B. T. Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica / B. T. Poe, C. Romano, G. Henderson // J. Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 341. – P. 162–169.
20. Henderson, G. S. An O K-edge XANES study of glasses and crystals in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (CAS) system / G. S. Henderson, D. R. Neuville, L. Cormier // Chemical Geology. – 2009. – V. 259. – P. 54–62.
21. Yoshigoe, A. A grating monochromator of BL23SU at Spring-8 covering silicon and oxygen K-edges / A. Yoshigoe, A. Agui, T. Nakatani, T. Matsusita, Y. Saitoh, A. Yokoya // J. Synchrotron Radiation. – 2001. – V. 8. – P. 502–504.
22. Garvie, L. A. J. Bonding in alpha-quartz (SiO<sub>2</sub>): A view of the unoccupied states / L. A. J. Garvie, P. Rez, J. R. Alvarez, P. R. Buseck, A. J. Craven, R. Brydson // American Mineralogist. – 2000. – V. 85. – P. 732–738.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1272, а также Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.4.08 Государственной программы научных исследований «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы».*

*Авторы работы выражают благодарность директору и администратору Гельмгольц-центра в Берлине, а также Координаторам Российско-Германского канала, канала SurfCat синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра г. Берлина, а также каналов MARK V и DCM синхротрона SRC в Университете Висконсин-Мэдисон.*

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 1, pp. 50–58.

#### Microscopic and X-ray spectroscopic study of Ni rod massives in silicon dioxide matrix

S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>, E. V. Parinova<sup>1</sup>, D. A. Koyuda<sup>1</sup>, D. E. Spirin<sup>1</sup>, D. N. Nesterov<sup>1</sup>, R. V. Romantsov<sup>1</sup>, J. A. Fedotova<sup>2</sup>, E. A. Streltsov<sup>2</sup>, M. V. Malashchonak<sup>2</sup>, A. K. Fedotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, 1 Universitetskaya Sq., Voronezh 394018, Russia

<sup>2</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., Minsk 220030, Republic of Belarus

**Abstract.** Ni rods distributed in silicon dioxide matrix formed on silicon wafers have been characterized by means of scanning electron microscopy and X-ray absorption near edge structure (XANES) spec-

troscopy. Ni rods have been obtained by electrochemical deposition of the metal onto a silicon dioxide matrix pores formed with the tracking technique. Latent tracks have been obtained by SiO<sub>2</sub> film irradiation

with heavy gold ions at the Hahn–Meitner–Institute (Berlin, Germany). Scanning electron microscopy has established the peculiarities of pore filling with metal and the specificity of Ni rod formation and their morphology (surface and cleavages). High intensity synchrotron radiation of the Helmholtz Zentrum Berlin has been used in the ultrasoft X–ray range for electron energy structure studies of the Ni rods with the XANES technique. The specific phase composition of the surface layers has been investigated using Si, Ni and O atom local surrounding analysis performed based on synchrotron XANES technique data including the rod/matrix interface. Possible Ni silicide formation has been demonstrated for a certain rod array formation mode in which partial SiO<sub>2</sub> matrix destruction occurs and the metal contacts with the silicon wafer. Natural oxidation specificity has also been studied for the Ni rod/SiO<sub>2</sub> heterostructure surface.

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

### References

- Herino R. Nanocomposite materials from porous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69–70, pp. 70–76.
- Sasano J., Murota R., Yamauchi Y., Sakka T., Ogata Y. H. Re–dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, vol. 559, pp. 125–130.
- Rumpf K., Granitzer P., Pöhl P., Reichmann A., Krenn H. Structural and magnetic characterization of Ni–filled porous silicon. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 716–720.
- Granitzer P., Rumpf K., Krenn H. Micromagnetics of Ni–nanowires filled in nanochannels of porous silicon. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 735–738.
- Fink D., Alegaonkar P.S., Petrov A.V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W.R., Hoppe K., Chadder-ton L. T. High energy ion beam irradiation of polymers for electronic applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, vol. 236, pp. 11–20.
- Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p–Si (100) wafers or into nanopores in SiO<sub>2</sub>/Si (100) structure. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 490, pp. 154–160.
- Ivanova Yu. A., Ivanou D. K., Fedotov A. K., Streltsov E. A., Demyanov S. E., Petrov A. V., Kaniukov E. Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n–Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO<sub>2</sub> template. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 9163–9165.
- Ragoisha G.A., Bondarenko A.S., Osipovich N.P., Rabchynski S.M., Streltsov E.A. Multiparametric characterisation of metal–chalcogen atomic multilayer assembly by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 3879–3888.
- Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Molodtsov S. L., Vyalykh D. V. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vols. 156–158, pp. 445–451.
- Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Mikhailov A. N., Tetel'baum D. I. Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation. *Physica E: Low–dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, vol. 38, no. 1–2, pp. 16–20. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.030
- 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. XANES and USXES studies of interatomic interactions in (Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub> nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2008, vol. 50, N1, pp. 139–145.
- Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 1377–1381. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.04.020
- Fedotova J., Saad A., Ivanou D., Ivanova Yu., Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Streltsov E., Tyutyunnikov S., Koltunowicz T. N. Gigantic magnetoresistive effect in n–Si/SiO<sub>2</sub>/Ni nanostructures fabricated by the template–assisted electrochemical deposition. *Electrical Review*, 2012, vol. 88, pp. 305–308.
- Zimkina T. M., Fomichev V. A. *Ultramryagkaya rentgenovskaya spektroskopiya* [Ultrasoft X–ray spectroscopy]. Leningrad: Leningrad State Univ., 1971. 132 p. (In Russ.)
- Rumsh M. A., Lukirsrii A. P., Schemele V. N. To the question of a secondary electron multipliers application for soft X–ray spectra studies. *Izv. AN USSR. Ser. Phys. = Bulletin of the USSR Academy of Sciences. Physics*, 1961, vol. 25, no. 8, pp. 1060–1065 (In Russ.)
- Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Berlin: Springer, 1996. 403 p.
- Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L– and K–edge absorption spectroscopy. *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303–302.
- Fine chemicals for research. URL: <http://www.alfa.com> (accessed: 01.01.2013).
- Poe Brent T., Romano C., Henderson G. Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. *J. Non–Crystalline Solids*, 2004, vol. 341, pp. 162–169.
- Henderson Grant S., Neuville Daniel R., Cormier Laurent. An O K–edge XANES study of glasses and crystals in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (CAS) system. *Chemical Geology*, 2009, vol. 259, pp. 54–62.
- Akitaka Yoshigoe, Akane Agui, Takeshi Nakatani, Tomohiro Matsusita, Yuji Saitoh and Akinari Yokoya. A grating monochromator of BL23SU at SPring–8 covering silicon and oxygen K–edges. *J. Synchrotron Radiation*, 2001, vol. 8, pp. 502–504.
- Garvie Laurence A. J., Rez Peter, Alvarez Jose R., Buseck Peter R., Craven Alan J., Brydson Rik. Bonding in alpha–quartz (SiO<sub>2</sub>): A view of the unoccupied states. *American Mineralogist*, 2000, vol. 85, pp. 732–738.

### Information about authors:

**Sergey Yu. Turishchev**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, [tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru); **Elena V. Parinova**<sup>1</sup> — Postgraduate Student, [parinova@phys.vsu.ru](mailto:parinova@phys.vsu.ru); **Dmitry A. Koyuda**<sup>1</sup> — Postgraduate Student, [koyuda@phys.vsu.ru](mailto:koyuda@phys.vsu.ru); **Dmitry E. Spirin**<sup>1</sup> — Postgraduate Student, [spirin@phys.vsu.ru](mailto:spirin@phys.vsu.ru); **Dmitrii N. Nesterov**<sup>1</sup> — Postgraduate Student, [nesterov@phys.vsu.ru](mailto:nesterov@phys.vsu.ru); **Roman V. Romantsov**<sup>1</sup> — Student; **Julia A. Fedotova**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory, National Center of Particles and High–Energy Physics, [julia@hep.by](mailto:julia@hep.by); **Eugene A. Streltsov**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of the Electrochemistry, [streltea@bsu.by](mailto:streltea@bsu.by); **Mikalai V. Malashchonak**<sup>2</sup> — Junior Research Assistant, [che.malasche@bsu.by](mailto:che.malasche@bsu.by); **Alexander K. Fedotov**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department of the Energy Physics, [fedotov@bsu.by](mailto:fedotov@bsu.by)

**Acknowledgement.** The study was carried out with the support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the agreement 14.B37.21.1272, and the Ministry of Education of the Republic of Belarus under task 2.4.08 of the State Program of Scientific Research «Functional and engineering materials, nano–materials».

The authors express their gratitude to the Director and Administration of the Helmholtz Center in Berlin, as well as to the Coordinators of the Russian–German Canal, the SurICat channel of the BESSY II synchrotron of the Helmholtz Center in Berlin, and the MARK V and DCM channels of the SRC synchrotron at Wisconsin–Madison University.