

12

Наночастицы и нанопроволоки никеля, полученные с помощью сканирующей зондовой литографии методом точечного индентирования

© Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев, Д.В. Лебедев,
Н.И. Нургазизов, Т.Ф. Ханипов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН
Казанский (Приволжский) федеральный университет
E-mail: a_bukharaev@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 11 марта 2012 г.

Предложена методика получения нанопроволок и наночастиц металлов на твердых подложках на основе использования литографической полимерной маски, в которой окна для осаждения металла получены с помощью атомно-силового микроскопа методом индентирования. По данной методике на поверхности SiO_2 приготовлены проволоки Ni с минимальной шириной 60 nm, толщиной от 6 до 20 nm и длиной до 20 μm ; сформированы наночастицы Ni с заданным распределением по поверхности. Методом магнитно-силовой микроскопии визуализирована доменная структура полученных нанообъектов.

Получение и исследование металлических наночастиц (НЧ) и нанопроволок (НП) из ферромагнитных металлов по-прежнему привлекает большое внимание [1], так как на их основе возможно создание устройств для записи и хранения информации, магниторезистивных сенсоров и спиновых клапанов. НЧ и НП получают различными методами нанолитографии, в основе которых лежит локальное воздействие на поверхность, изменяющее ее свойства. При этом используются ультрафиолетовое и рентгеновское излучения, электронные и ионные пучки [1,2], сканирующая зондовая литография (СЗЛ) [3–6]. СЗЛ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами литографии. Одно из них — относительная дешевизна и доступность этого метода, что является важным фактором, особенно на начальном этапе исследований. С помощью СЗЛ можно получать структуры заданной конфигурации размерами в десятки нанометров, т. е. такого же порядка, как и структу-

ры, создаваемые методами электронно-лучевой литографии [2]. Другое достоинство СЗЛ — это возможность во многих случаях с помощью того же прибора, что использовался для нанолитографии, получать информацию о морфологии, магнитных и электрических свойствах сформированной структуры [5].

С помощью СЗЛ также можно формировать литографические маски, чтобы в дальнейшем использовать их для изготовления образцов стандартными методами литографии. В данной работе для получения металлических НЧ и НП была использована технология так называемой „взрывной литографии“ (lift-off) [1]. По данной методике после формирования на поверхности образца полимерной пленки с окнами нужного размера и формы (литографической маски) на образец напыляется слой металла, толщина которого меньше толщины пленки, после чего маска химически растворяется. При этом на поверхности подложки остается только металл, осажденный через отверстия в маске.

Для нанесения пленки Ni на поверхность образца со сформированной маской использовалась установка Multiprobe P (фирма Omicron), в которой мишень из металла распылялась электронным лучом в вакууме порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Скорость напыления металла составляла примерно 0.1 nm/min. Магнитно-оптические измерения показали, что сформированная таким способом пленка Ni толщиной 10 nm является ферромагнитной с коэрцитивной силой 25 Oe. Для растворения оставшегося полимера и удаления лишнего металла образец погружался в ультразвуковую ванну с хлорбензолом.

Обычно для формирования маски в тонком слое полимера, нанесенного на поверхность подложки, в СЗЛ используются два метода: наногравировка [4] и динамическая силовая литография [6]. При наногравировке зонд атомно-силового микроскопа (АСМ) постоянно давит на поверхность пленки с достаточно большой силой и прорезает (царапает) полимерную пленку на всю ее глубину до подложки. При динамической силовой литографии зонд АСМ колеблется перпендикулярно поверхности образца с заранее заданной амплитудой и продавлиывает полимерную пленку в месте касания, причем амплитуда колебаний должны быть достаточно большой для того, чтобы сформировать маску.

В ходе наших предыдущих исследований мы выяснили, что оба этих метода имеют свои существенные недостатки [5]. При наногравировке не удается получить окна с ровными краями. Это происходит из-за того,

что при перемещении зонда выдавливаемый материал скапливается в основном перед ним и, чтобы продавить такую преграду, необходимо увеличивать силу взаимодействия иглы с образцом. Однако система обратной связи АСМ поддерживает постоянное давление зонда на поверхность и в формируемой канавке появляются узкие места и области, откуда полимер не удален полностью. Это затрудняет получение НП постоянного сечения. В динамическом режиме сложно подобрать амплитуду колебаний кантилевера, при которой игла АСМ продавливает полимерную пленку на всю ее глубину, но при этом не затупляется. Поэтому такой режим обычно используют при формировании структур из твердых тонких пленок, лежащих на мягких подложках [6].

В данной работе для устранения вышеуказанных недостатков при формировании литографической маски использовался модифицированный метод наногравировки. Суть метода сводится к тому, что происходит пошаговое индентирование (продавливание) полимерной пленки зондом АСМ в точках с заранее заданными координатами. Фактически АСМ работает в режиме атомно-силовой спектроскопии. При этом анализ полученных кривых зависимости силы взаимодействия зона с поверхностью от расстояния между ними позволяет подобрать оптимальные режимы индентирования.

Исходный образец, на котором формировались наноструктуры Ni, представлял собой фрагмент пластины Si(100), покрытый слоем SiO₂ толщиной 450 nm. Слой оксида на поверхности Si был необходим для дальнейшего исследования процесса протекания тока через НП. На поверхности образца формировался слой полимерного резиста путем нанесения на вращающийся образец раствора полиметилметакрилата (ПММА) в хлорбензоле. После его высыхания на поверхности SiO₂ оставался слой ПММА толщиной 30–40 nm. Для формирования литографической маски и характеристики полученных структур использовался зондовый микроскоп Solver P47. В работе применялись кантилеверы NSG20 (HT-МДТ) с жесткостью 48 Nm и NSC15 (MicroMasch) с жесткостью 46 N/m и радиусами закругления игл 10 nm. Толщина пленки ПММА, нанесенной на поверхность, определялась по высоте ступеньки на краю пленки. Во время литографии она контролировалась по силовым кривым, отражающим взаимодействие иглы кантилевера с подложкой (рис. 1, а). По характерным перегибам на этих кривых можно определить моменты касания иглой ПММА (рис. 1, а, точка 1)

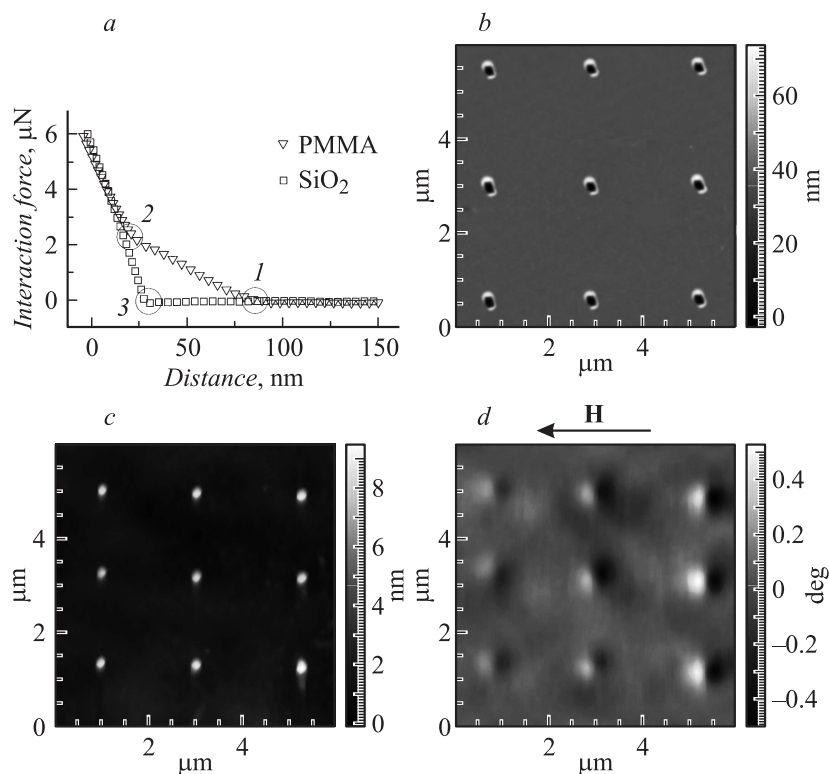


Рис. 1. Формирование массива отдельно расположенных наночастиц: *a* — силовые кривые, характеризующие взаимодействие зонда с поверхностью образцов: треугольники — Si/SiO₂, покрытый слоем ПММА (точка 1 — момент касания зонда поверхности ПММА, точка 2 — момент продавливания ПММА до SiO₂), прямоугольники — Si/SiO₂ без ПММА (точка 3 — момент касания зонда поверхности SiO₂); *b* — АСМ-изображение фрагмента маски, сформированной в ПММА; *c* — АСМ-изображение фрагмента массива наночастиц Ni на поверхности SiO₂; *d* — МСМ-изображение этих наночастиц в магнитном поле (стрелкой обозначено направление внешнего магнитного поля).

и поверхности твердой подложки SiO₂ (рис. 1, *a*, точки 2 и 3). Предполагая, что модуль упругости зонда и подложки существенно выше модуля упругости ПММА, из полученного графика можно оценить

толщину слоя резиста в данной точке [7]. Соответственно можно установить расстояние, на которое с помощью пьезодвигателя нужно опускать кантилевер, чтобы при индентировании иглой АСМ продавить пленку и минимизировать вероятность разрушения зонда при взаимодействии с твердой подложкой.

Метод АСМ-индентирования пленки ПММА на заранее установленную глубину был использован при формировании маски для создания массива НЧ с заранее заданным распределением по поверхности. На рис. 1, *b* приведено АСМ-изображение фрагмента такой маски. Изменяя силу давления зонда при индентировании, можно было изменять размер отверстия в маске и соответственно размер формируемой частицы. Минимальный латеральный размер полученных с помощью такой маски методом lift-off НЧ никеля составил $200 \times 300 \text{ nm}$ при толщине 7 nm . При этом их форма была близка к эллиптической. АСМ-изображение фрагмента сформированного массива НЧ Ni приведено на рис. 1, *c*. Общая площадь полученного массива составила $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

Для исследований в режиме магнитно-силовой микроскопии (МСМ) использовался зондовый микроскоп Solver HV, оборудованный встроенным электромагнитом. Измерения проводились в остаточном вакууме порядка 10 Pa , что позволило существенно поднять чувствительность. Изображения получались зондами NSC19/Co-Cr (MicroMasch) с жесткостью 0.6 N/m . Проведение измерений по стандартной двухпроходной методике, когда на первом проходе регистрируется топография образца, а на втором проходе распределение магнитного поля вблизи поверхности, было невозможно, так как из-за низкой коэрцитивности полученных структур происходило перемагничивание НЧ и НП. Поэтому МСМ-измерения были выполнены по однопроходной методике, когда сканирование образца осуществляется на существенном удалении зонда от его поверхности и регистрируется изменение фазы колебаний кантилевера. При этом исключается перемагничивание наноструктур Ni магнитным зондом, но снижается контраст МСМ-изображений, а их латеральные размеры существенно увеличиваются. В зависимости от размеров и формы наблюдались НЧ с однородной и вихревой структурой намагниченности, характерной для эллиптических наночастиц [8,9]. Для получения высококонтрастных МСМ-изображений от НЧ использовалось внешнее магнитное поле величиной до 150 Oe , в котором все НЧ имели однородную намагниченность вдоль направления поля (рис. 1, *d*).

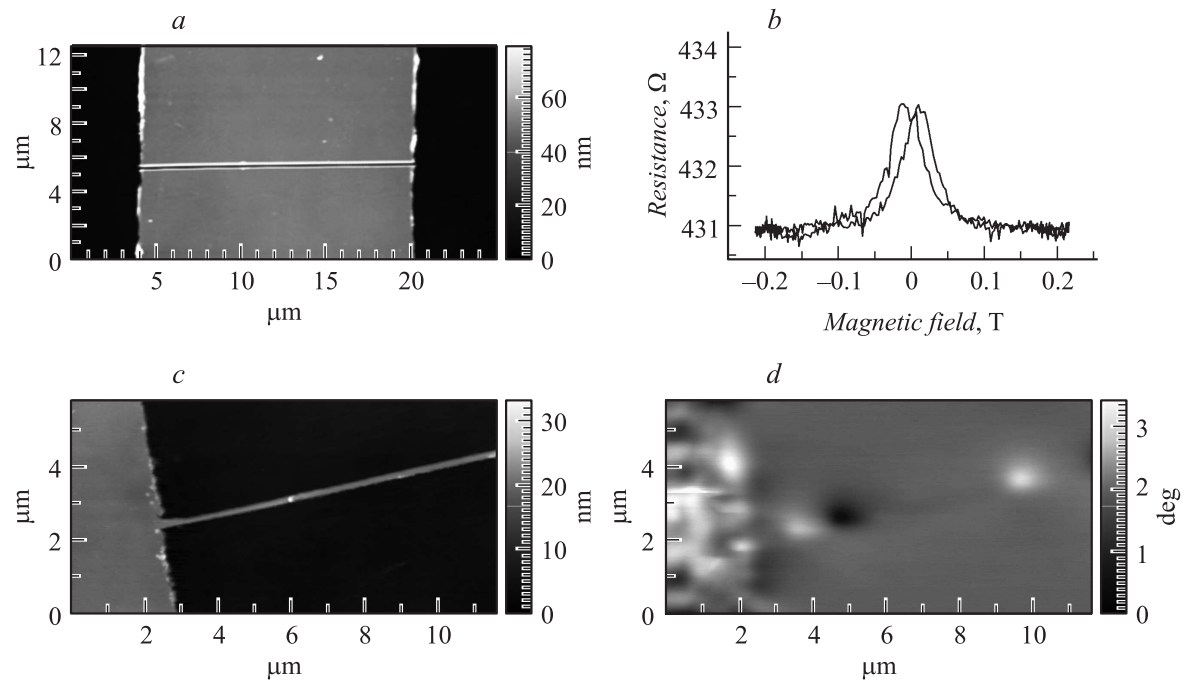


Рис. 2. Формирование нанопроволоки Ni на поверхности SiO₂: *a* — АСМ-изображение маски ПММА для формирования нанопроволоки между двумя контактными площадками; *b* — кривая магнитосопротивления полученной проволоки (поле перпендикулярно проволоке и приложено в плоскости образца); *c* — АСМ-изображение фрагмента полученной проволоки; *d* — МСМ-изображение этого же фрагмента проволоки.

Для получения в ПММА окон в виде сплошной канавки использовалось пошаговое индентирование. Последовательность точек индентирования задавалась таким образом, чтобы они находились достаточно близко друг к другу. Эксперименты показали, что для получения непрерывной канавки с ровными краями достаточно плотность в 50 точек/ μm . Минимальное достаточное время воздействия в одной точке 0.1 s. Для изучения процесса протекания тока через НП было необходимо сформировать контактные площадки. С этой целью в слое ПММА стандартным методом наногравировки формировались окна $50 \times 50 \mu\text{m}$, затем они соединялись канавкой с помощью пошагового индентирования. АСМ-изображение полученной структуры приведено на рис. 2, *a*.

С использованием литографической маски на поверхности SiO_2 методом lift-off были получены структуры в виде НП Ni, соединяющей две контактные площадки. Минимальная ширина на полувысоте непрерывной полоски Ni длиной $20 \mu\text{m}$ составила 60 nm при толщине 6 nm. Фрагмент НП Ni шириной 170 nm и толщиной 20 nm представлен на рис. 2, *c*. Измерения ВАХ показали, что НП характеризуются металлической проводимостью с удельным сопротивлением от 0.35 до $0.6 \mu\Omega \cdot \text{m}$, которое заметно больше удельного сопротивления объемного материала ($0.068 \mu\Omega \cdot \text{m}$), что характерно для НП таких размеров [4]. Полученные кривые магнитосопротивления зависели от взаимной ориентации внешнего магнитного поля и НП. На рис. 2, *b* приведена кривая изменения сопротивления НП для случая, когда магнитное поле было направлено перпендикулярно оси НП и параллельно плоскости образца. При этом магнитосопротивление полученных структур не превышало 1%, что типично для анизотропного механизма магнитосопротивления [9]. МСМ-изображение фрагмента НП приведено на рис. 2, *d*. Из рисунка видно, что НП состоит из нескольких доменов, магнитный момент которых направлен вдоль проволоки.

Таким образом, на примере наноструктур из Ni показано, что предложенная методика точечного индентирования позволяет формировать на твердых поверхностях протяженные НП с ровными краями и массивы НЧ с заданным расположением на поверхности. В зависимости от формы и размеров они имеют однородную или вихревую структуру намагниченности. Полученные НП обладают анизотропным магнитосопротивлением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Министерства образования и науки РФ (гос. контракт № 16.552.11.7008).

Список литературы

- [1] *Martin J.I., Nogues J., Liu K.* et al. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. V. 256. P. 449–501.
- [2] *Агеев О.А., Федотов А.А., Смирнов В.А.* Методы формирования структур элементов нанoeлектроники и наносистемной техники. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2010. 72 с.
- [3] *Malshe A.P., Rajurkar K.P., Virwani K.R.* et al. // *CIRP Annals-Manufacturing Technology*. 2010. V. 59. P. 628–642.
- [4] *Chen Y.J., Hsu J.H., Lin H.N.* // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. P. 1112–1115.
- [5] *Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И.* и др. // *Микроэлектроника*. 2012. Т. 41. № 2. С. 90–97.
- [6] *Голубок А.О., Пинаев А.Л., Чивилихин Д.С.* и др. // *Научное приборостроение*. 2011. Т. 21. № 1. С. 31–43.
- [7] *Bukharaev A.A., Mozhanova A.A., Nurgazizov N.I.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2003. V. 3/4. P. 31–38.
- [8] *Mironov V.L., Gribkov B.A., Fraerman A.A.* et al. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 312. P. 153–157.
- [9] *Dennis C.L., Borges R.P., Buda L.D.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. R1175–R1262.