

05;12

Анизотропия магнитных свойств кластеров никеля

© С.А. Никитчук, М.В. Лоханин, А.В. Проказников,
Н.А. Рудь, В.Б. Световой

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
Институт микроэлектроники и информатики РАН, Ярославль
E-mail: nikitchuk_serгей@mail.ru
prokaznikov@mail.ru

В окончательной редакции 16 февраля 2005 г.

Предложена технология получения одинаково ориентированных многогранных микрокластеров никеля методом осаждения никеля в матрицу пористого кремния из жидкого раствора. Обнаружена и исследована анизотропия магнитных свойств никелевых микрокластеров, полученных осаждением никеля из жидкой фазы в поры, сформированные в кремниевой матрице.

В последнее время исследование свойств малых металлических частиц привлекает к себе повышенный интерес. Это связано как с широким спектром их возможного практического применения, так и с изучением фундаментальных принципов строения материи [1–5]. Малые частицы (кластеры) занимают промежуточную позицию между атомарным и кристаллическим состоянием вещества (см. например, [5]). Фундаментальные свойства вещества связаны с возможными упаковками атомов в кластерах, имеющих различные геометрические структуры [5] и тем самым определяющих симметрию и физические характеристики самих кластеров. Одним из примеров такого рода кластеров является целый класс фуллеренов, обладающих рядом необычных свойств (см. например, [6]). Более детальные исследования позволяют ответить на вопрос, почему формируются правильные кластерные структуры, занимающие промежуточное положение между атомами и макроскопическими кристаллами, и изучить их физические свойства. Магнитные свойства микрокластеров веществ могут существенно отличаться от свойств этих же веществ, находящихся в кристаллическом состоянии (макроструктуры), ввиду того, что вклад в эти свойства от поверхности этих объектов становится соизмерим с вкладом от их объема [5,7].

Возможный спектр практического применения достаточно широк и охватывает использование кластеров в качестве катализаторов, поверхностных наноструктур [1], ансамблей суперпарамагнитных частиц, внедренных в диэлектрическую матрицу [2]. Возможно также использование магнитных свойств нанокластеров различных ферромагнитных материалов. Это связано, в частности, с возможными приложениями специфических особенностей магнитных свойств кластеров в разрабатываемой в настоящее время магнитной памяти компьютеров (MRAM) [3]. Кроме того, описываемая ниже технология позволяет формировать упорядоченные по поверхности массивы вертикальных металлизированных структур, что делает возможным их дальнейшее интегрирование в микроэлектронные системы. Исследования магнитных свойств кластеров, связанных со спиновыми эффектами, представляют интерес и для возможного использования в квантовых компьютерах.

Данная работа посвящена исследованию магнитных свойств никелевых (Ni) микрокластеров, образующих длинные цепочки. Технология их формирования заключалась в следующем. На первом этапе формировался слой пористого кремния с вертикальными порами на основе кремния КЭФ-4.5 (100) анодированием в растворе плавиковой кислоты с изопропанолом (1:1 по объему) согласно методике, описанной в работе [8]. Затем при смене полярности проводилось осаждение в сформированные поры никеля из жидкого раствора $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 g/l) и H_3BO_3 (38 g/l).

Известно, что никель существует в виде различных кристаллических структур (см. например, [1] и ссылки в ней). В нашем случае сформированная изначально структура представляла собой толстый слой никеля на поверхности образца пористого кремния, длинные цепочки многогранных кластеров никеля в верхней трети сформированного пористого слоя с определенной ориентацией кристаллографических осей относительно каналов пор, налет на стенках пор и отдельные кластеры во второй трети пористого слоя и редкие одиночные кластеры в нижней трети пористого слоя. На рис. 1 приведены фотографии поперечных сколов вышеперечисленных никелевых структур, которые свидетельствуют о существовании многогранных кластеров никеля с размерами до микронов.

Как правило, свойства объемной никелевой макроструктуры определяются гранцентрированной кубической структурой (ГЦК — *fcc*)

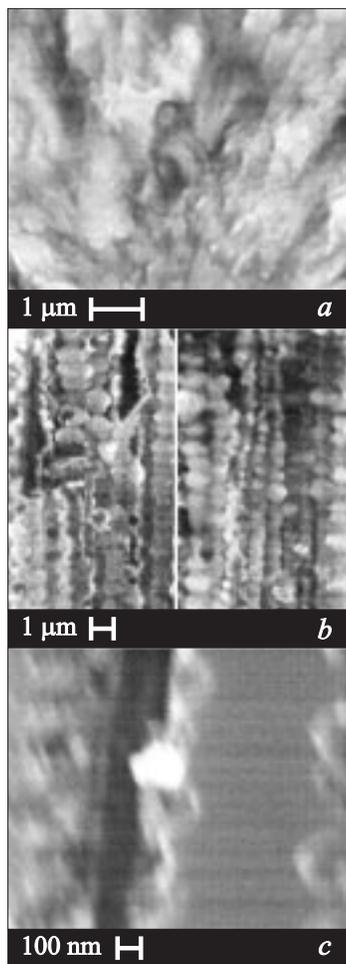


Рис. 1. Фотографии поперечных сколов никелевых структур: *a* — слой никеля с поверхности пористого кремния после осаждения Ni из жидкой фазы; *b* — вертикальные столбцы (направление столбцов совпадает с нормалью к поверхности образца) многогранных кластеров никеля, сформированные в порах в кремниевой матрице; *c* — одиночный кластер никеля, сформированный в глубине пор.

и гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ — (hcp)) [1]. В гранцентрированной кубической структуре никеля [111] является направлением легкого намагничивания, в то время как [100] является направлением трудного намагничивания и обладает большей энергией магнитной анизотропии [9]. Основной формой сечения кластеров, как это видно из рис. 1, являются многоугольники (в основном пяти- и шестиугольники), некоторые из которых имеют отрицательную кривизну. Эти характерные признаки указывают на возможную икосаэдрическую (Ih) и додекаэдрическую (Dh) структуры сформированных кластеров (см. например, [1,10]). Отметим также, что поры имеют выделенное вертикальное направление, вследствие чего ориентация кристаллографических осей всех Ni кластеров в верхней трети пористого слоя практически одинаковая. Это способствует проявлению описанных ниже анизотропных свойств. При хаотическом расположении кластеров возможность наблюдения обнаруженного эффекта была бы затруднена вследствие его усреднения по направлениям. Известно (см. например, [1]), что имеется некоторое несоответствие на данный момент между теоретическими работами, предсказывающими стабильность кластеров Au и Ni в Ih - и Dh -фазе только для кластеров малых размеров (менее 100 атомов), и экспериментальными фактами, показывающими, что существуют Ih - и Dh -кластеры, состоящие из нескольких тысяч атомов. Рис. 1 наглядно демонстрирует возможность существования многогранных кластеров с размерами порядка микронов.

Для исследования магнитных свойств кластеров Ni использовалась установка (вибромагнитометр), которая представляет собой систему He–Ne-лазера, интерферометра Майкельсона, положительной линзы, жестко закрепленной кремниевой балки с зеркальной поверхностью и двух фотоприемников с дифференциальными усилителями. Магнитное поле создавалось самарий-кобальтовым (Sm-Co) магнитом цилиндрической формы, который намагничен по диаметру и обращен боковой поверхностью к исследуемому образцу. Поле такого магнита хорошо известно и имеет составляющую поля на поверхности магнита на его полюсе порядка 0.8 Т. Для исключения влияния изменения массы образца в результате сорбции он приклеивался воском пористым слоем вниз к кремниевой балочке. Основной элемент магнитометра — кремниевая балочка находилась в вакуумной камере объемом несколько кубических сантиметров. Она установлена таким образом, что ее обратная зеркальная сторона находится в фокусе линзы и образует измерительное плечо

интерферометра Майкельсона. Балочка раскачивалась при помощи пьезоэлемента на частоте, близкой к резонансной, в течение 2–3 секунд. Далее раскачка прекращалась, и регистрировались свободные колебания в течение 3–4 секунд. Данные с фотоприемников интерферометра обрабатывались специальной компьютерной программой, позволяющей рассчитать значение собственной частоты балочки с закрепленным на ней образцом. Вся установка располагалась на виброизоляционном столе.

Если образец, закрепленный на конце балки, находится в магнитном поле, создаваемом Sm-Co магнитом (см. вставку рис. 2, *a*), то можно вычислить силу и ее производную, действующую на него. Из решения общего уравнения поперечных колебаний балки с сосредоточенной силой на конце можно показать, что наличие градиента этой силы приводит к сдвигу собственной частоты колебания балки. Таким образом, по сдвигу частоты можно рассчитать силы, действующие на образец, и магнитные характеристики исследуемого вещества, находящегося в поле магнита.

Для изучения магнитных свойств верхний слой никеля отделялся от пластины и измерения проводились по отдельности как для отделенного слоя никеля, так и для оставшейся пористой матрицы с внедренным в нее никелем. На рис. 2 представлены зависимости относительного изменения частоты колебаний кремниевой балки с закрепленными на конце образцами от угла между магнитным моментом магнита и нормалью к поверхности образца (см. вставку рис. 2, *a*). Зависимость для снятой поверхностной пленки сплошного никеля, изображенного на рис. 1, *a*, представляет собой кривую, похожую на косинусоиду (рис. 2, *a*). Намагничивание образца в этом случае следует за магнитным полем. Зависимость для никеля, внедренного в матрицу пористого кремния (поверхностный слой Ni снят полностью) и изображенного на рис. 1, *b*, представляет собой косинусоиду с удвоенной частотой, причем наблюдается изменение амплитуды для магнитных полей, направленных вдоль ($\theta = 0^\circ, 180^\circ$) и поперек пор ($\theta = 90^\circ, 270^\circ$) и соответственно столбцов, состоящих из кластеров Ni (рис. 2, *b*). Отметим, что чувствительность данной экспериментальной установки $\Delta f/f_0 \approx 10^{-6}$, где f_0 — частота собственных колебаний балки в нулевом магнитном поле.

Похожая методика с использованием кремниевой балочки в качестве кантилевера применялась и в работе [11]. Для атомов Ni (см. [11]),

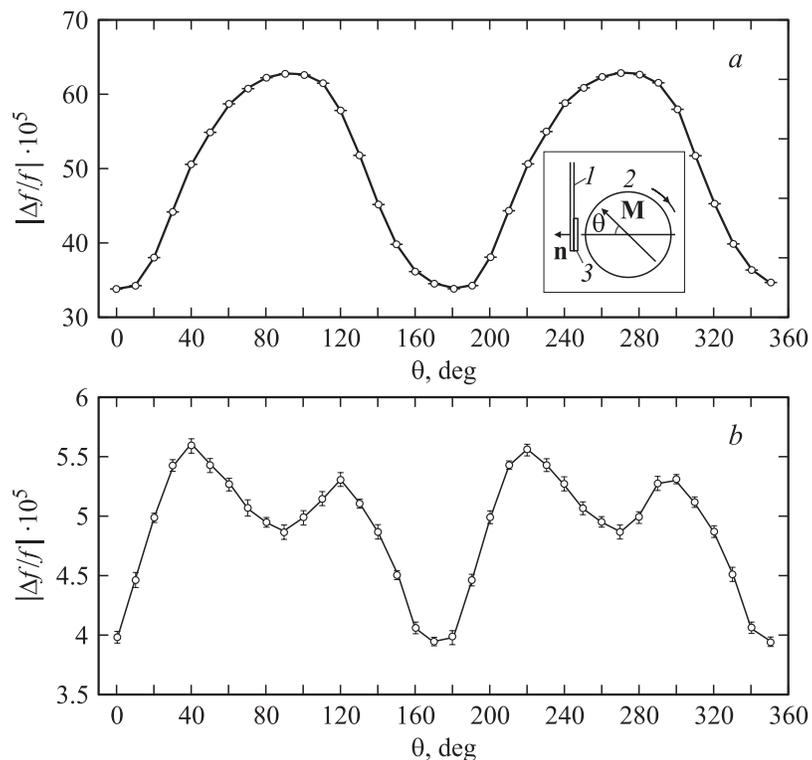


Рис. 2. Зависимости относительного сдвига частот балочки (1) от угла между магнитным моментом цилиндрического Sm-Co магнита (2) и нормалью к поверхности образца (3): *a* — для слоя никеля, снятого с поверхности образца пористого кремния (на вставке изображена схема взаимного расположения образца и магнита); *b* — для кластеров никеля, внедренных в кремниевую матрицу со снятой поверхностной пленкой Ni.

внедренных в органические молекулы и образующих квадратные подрешетки, получена зависимость от величины и направления магнитного поля, аналогичная нашей зависимости для объемного никеля. Отметим, что в работе [11] отсутствовали многогранные кластеры и анизотропного эффекта, подобного обнаруженному нами, в работе [11] не было.

Специфика магнитного поведения кластерной структуры в нашем случае может определяться двумя факторами: во-первых, магнитной симметрией икосаэдрических (Ih) и додекаэдрических (Dh) кластеров, имеющих отличные от ГЦК оси легкого намагничивания, во-вторых, возможным формированием доменов с размерами, сравнимыми с размерами самих кластеров (однодоменные кластеры) и спецификой их (доменов) поворота в магнитном поле. Если в кластерных структурах имеются две оси легкого намагничивания в интервале углов поворота от 0 до 180° , то результаты наших магнитных измерений становятся достаточно понятными.

Отметим, что наблюдению обнаруженного эффекта способствует преимущественная ориентация кристаллографических осей Ni кластеров в определенном направлении по отношению к нормали к поверхности образца (см. вставку рис. 2, *a*). Это подчеркивает удобство выбранной технологии приготовления кластерных структур на основе матрицы пористого кремния. При хаотическом расположении кластеров, возможность обнаружения эффекта была бы в значительной мере затруднена вследствие его усреднения по направлениям магнитных осей кластеров.

В заключение отметим, что в данной работе предложена достаточно простая технология получения многогранных микрокластеров никеля с одинаковой ориентацией кристаллографических осей методом осаждения металлического никеля в вертикальные поры, сформированные в кремниевой матрице, из жидкого раствора на основе следующего состава: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и H_3BO_3 . Обнаружена и исследована анизотропия магнитных свойств никелевых микрокластеров, имеющих размеры вплоть до микрона и форму многогранников.

Список литературы

- [1] Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Энтель П. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 7. С. 1287–1290.
- [2] Фролов Г.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 7. С. 102–109.
- [3] Морозов А., Григорьев В. // Электронные компоненты. 2000. № 3. С. 2–8.
- [4] Duan H.M., Gong X.G., Zheng Q.Q. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 11. P. 7308–7310.
- [5] Martin T.P. // Physics Reports. 1996. V. 273. P. 199–241.
- [6] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. В. 2. С. 33.

- [7] *De Biasi E., Ramos C.A., Zysler R.D.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 144416–1–8.
- [8] *Бучин Э.Ю., Проказников А.В.* // Микроэлектроника. 1998. Т. 27. В. 2. С. 107–113.
- [9] *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [10] *Ascencio J.A., Perez M., Jose-Yacamán M.* // Surf. Science. 2000. V. 447. P. 73–80.
- [11] *Koch R., Waldman O., Muller P. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 094407–1–6.