

УДК 621.382

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ В МЕЗОПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

А.Л. ДОЛГИЙ, С.Л. ПРИЩЕПА, В.А. ПЕТРОВИЧ, В.П. БОНДАРЕНКО

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 19 декабря 2011

Методом электрохимического анодирования в растворе фтористоводородной кислоты на поверхности монокристаллических кремниевых пластин сформированы слои мезопористого кремния. Электрохимическим методом в пористый кремний проведено осаждение никеля. Исследована зависимость поверхностного потенциала мезопористого кремния от времени осаждения никеля. Сканирующая электронная микроскопия использована для изучения структуры полученных образцов. Установлено, что на начальных стадиях осаждения в нижней части пористого слоя происходит формирование зерен никеля размерами до 30–60 нм. В процессе осаждения размеры зерен увеличиваются до 40–70 нм и увеличивается их количество. При больших временах осаждения начинается рост зерен никеля на поверхности пластин, причем осаждаемый слой никеля достаточно плотен, а размеры зерен никеля в этом слое не превышают 10 нм. Показано, что, осуществляя контроль величины поверхностного потенциала в процессе электрохимического осаждения, можно определить момент полного заполнения каналов пор никелем и начала роста сплошной пленки на поверхности образца.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование кремния, электрохимическое осаждение никеля, пористый кремний, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

Наностолбики из ферромагнитных материалов (Ni, Co, Fe), инкорпорированные в матрицу из диэлектрического материала, являются предметом интенсивных исследований последнего десятилетия. Интерес к подобным объектам вызван тем, что на них наблюдается эффект колоссального магнитосопротивления [1], когерентных спиновых волн [2] и др. В силу большого аспектного отношения таких нанообъектов их отличительной особенностью является высокая магнитная анизотропия. Все это в совокупности делает их весьма перспективными для создания устройств магнитной памяти с высокой плотностью упаковки.

Существует несколько методов получения наностолбиков ферромагнетика. К таковым относится вакуумное осаждение на пористую подложку. Подобным образом в работе [3] были сформированы наностолбики из Co в матрице пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Однако степень заполнения пор при вакуумных методах невелика, а диаметр получаемых наностолбиков, определяемый диаметром пор, нельзя снизить до значений менее 100 нм. Вакуумное осаждение металла в меньшие поры выглядит весьма проблематичным. С этой точки зрения перспективными являются методы химического и электрохимического осаждения металлов в нанопористые подложки.

подавляющее число работ по получению площадей наностолбиков из ферромагнитных материалов выполнено с использованием матрицы из ПАОА [4]. Вместе с тем, подложки из пористого кремния (ПК) предоставляют дополнительные уникальные возможности, снижая размеры пор до единиц нанометров и увеличивая их глубину до сотен микрометров. При этом пористость образцов варьируется в широких пределах, от 20% до 80%. В связи с этим матрицы

из ПК представляют особый интерес в качестве темплайтов для выращивания наностолбиков магнитных материалов с высокой магнитной анизотропией.

Металл в поры ПК может осаждаться химическим методом. Осаждение ведется непосредственно из раствора электролита. К недостаткам данного метода относится частичное окисление кремния в процессе осаждения металла, что может негативно сказаться на электрофизических свойствах структур, или, в зависимости от состава и кислотности электролита, выделение водорода, что препятствует заполнению пор металлом. Необходимо отметить, что в обычно используются достаточно низкие концентрации ионов металла в растворе, что негативно сказывается на скорости осаждения [5].

В то же время электрохимическое осаждение металлов в ПК является простым, но достаточно эффективным способом получения различных композитных структур [6–9].

В настоящей работе исследованы особенности электрохимического осаждения никеля в образцы мезопористого кремния. Пористый кремний, металлизированный никелем, представляет интерес для создания бета-вольтаических преобразователей энергии [9] и магнитных устройств хранения информации, благодаря наличию анизотропии магнитных свойств [10].

Экспериментальная часть

Для получения образцов мезопористого кремния использовались кремниевые пластины диаметром 100 мм марки КЭС-0,01 с ориентацией (100). Пластины были вырезаны из монокристаллических слитков, выращенных методом Чохральского. Пластины подвергались химической обработке в перекисно-аммиачном растворе, сушились на центрифуге и затем разрезались на квадратные образцы размером 3×3 см. Для проведения электрохимических процессов использовалась фторопластовая ячейка с активной областью обработки в виде круга площадью 2 см². Контакт к обратной стороне образцов обеспечивался графитовым электродом. В качестве вспомогательного электрода использовалось кольцо из платиновой проволоки. Перед электрохимическим анодированием с образцов кремния удалялся естественный окисел в 5%-м водном растворе фтористоводородной кислоты (HF). Слои пористого кремния формировались электрохимическим анодированием в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты состава 1:3:1=HF:H₂O:(CH₃)₂CHOH. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 80 мА/см² в течение 200 с, что обеспечивало получение слоев мезопористого кремния с пористостью 70% и толщиной 10 мкм.

Никель осаждался в пористый кремний из водного электролита состава 213 г/л NiSO₄·7H₂O, 5 г/л NiCl₂·6H₂O, 25 г/л H₃BO₃ и 3 г/л сахарина. Использовался гальваностатический режим осаждения при плотности тока 3,5 мА/см². Применение данного электролита и сравнительно небольшой плотности тока позволяет проводить осаждение никеля вглубь пористого слоя, избегая закупорки пор у поверхности на ранних стадиях процесса [6, 7]. Было изготовлено 5 образцов с разным временем осаждения никеля. Времена осаждения составляли 5, 15, 30, 60 и 80 мин. Во время осаждения никеля при помощи хлор-серебряного электрода сравнения измерялся потенциал на границе пористый кремний – электролит.

Для изучения структуры образцов использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi-S4800 и энергодисперсионный спектрометр типа AVALON 8000 в комплексе с РЭМ Stereoscan-360.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости потенциала на границе пористый кремний – электролит от времени в процессе осаждения никеля. Запись поверхностного потенциала начиналась за 10 мин до начала осаждения для стабилизации процессов на поверхности образца (отрезок –10 – 0 мин на оси времени). После остановки процесса осаждения (этим моментам соответствуют резкие скачки потенциала) потенциал записывался еще некоторое время.

Из рис. 1 видно, что для всех образцов поведение поверхностного потенциала сходно. Обращает на себя внимание медленное увеличение потенциала от 0,85 В до 0,95 В для образцов 4 и 5 в районе 35 – 60 мин осаждения. Такое поведение потенциала связано со структур-

ными изменениями образцов в ходе процесса осаждения, а именно – с формированием на поверхности образцов пористого кремния сплошной пленки никеля.

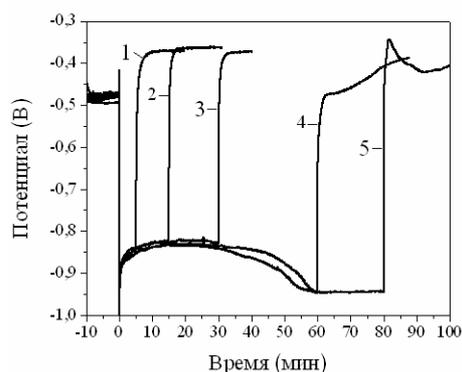


Рис. 1. Зависимости потенциала на границе пористый кремний – электролит от времени, измеренные хлор-серебряным электродом сравнения относительно обратной стороны кремниевой пластины в процессе осаждения никеля для различных длительностей осаждения: 1 – 5 мин, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин, 4 – 60 мин, 5 – 80 мин.

Для изучения структуры образцов на различных стадиях осаждения были получены РЭМ-изображения поверхностей и сколов образцов 1, 2 и 5 (5, 15 и 80 мин осаждения никеля соответственно). На рис. 2 представлены фотографии поверхности этих образцов.

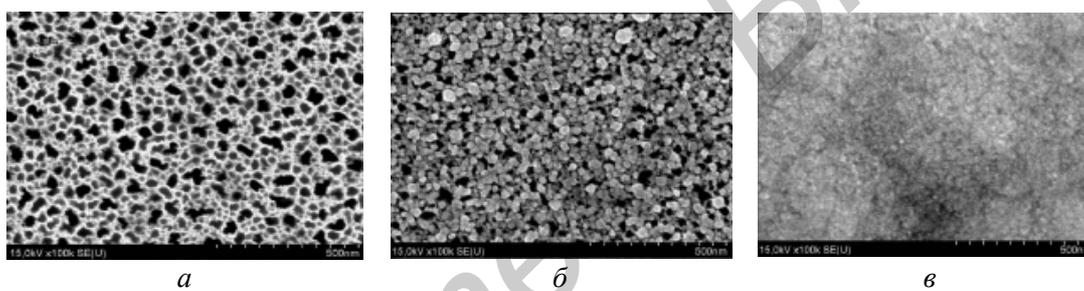


Рис. 2. РЭМ изображения поверхностей образцов: 1 (а), 2 (б) и 5 (в)

Поверхность образца 1 (5 мин осаждения), рис. 2,а, представляет типичную поверхность пористого кремния. Диаметры пор составляют от 15 до 80 нм. Толщина стенок скелета кремния между каналами пор у поверхности составляет 6–10 нм. На поверхности не наблюдаются частицы никеля, что может говорить о том, что на начальных этапах осаждение проходит в глубине пор.

Поверхность образца 2 (15 мин осаждения), рис. 2,б, покрыта частицами никеля, размеры которых варьируются в диапазоне 15–50 нм. В то же время видно, что большое количество пор открыто. Это свидетельствует о том, что поры заполнены никелем не полностью, а частично.

Поверхность образца 3 (80 мин осаждения), рис. 2,в, полностью покрыта сплошным слоем никеля, пористого слоя не видно.

На рис. 3,а приведено РЭМ-изображение (увеличение 7000) скола образца 1 (5 мин осаждения). Толщина пористого слоя составляет 10 мкм. Неоднородность структуры пор в середине образца связана с неравномерным раскалыванием образца при приготовлении скола.

На рис. 3,б приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) верхней части скола образца 1. На фотографии скола не видно никаких частиц никеля. Поры представляют собой вертикальные каналы с ответвлениями. Из-за развитой поверхности стенок пор достаточно сложно оценить их толщину, однако можно сказать, что она варьируется от 10 до 40 нм, что больше, чем на изображении поверхности образца (рис. 2,а).

На рис. 3,в приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) центральной части скола образца 1. Хорошо видно большое количество зерен никеля по всей площади изображения. В верхней части изображения их количество уменьшается. Размеры зерен составляют от 30 до 60 нм. Закупорки каналов пор не наблюдается и, таким образом, нет препятствий для дальней-

шего осаждения никеля. Аналогичная ситуация наблюдается и в нижней части пористого слоя на границе с монокристаллом кремния (рис. 3,з).

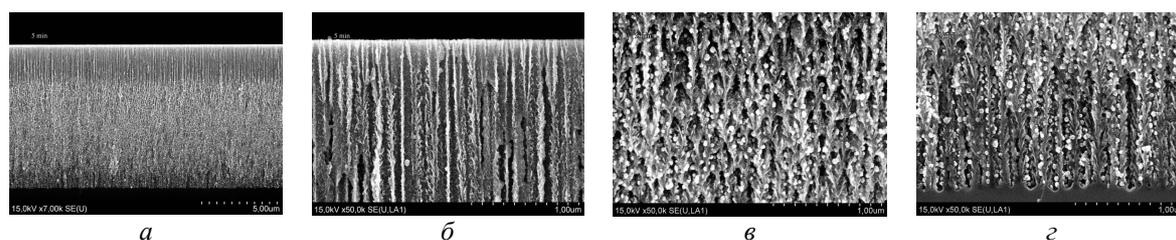


Рис. 3. РЭМ-изображение сколов образца 1 (5 мин осаждения): *а* – скол всего образца; *б* – верхняя часть; *в* – центральная часть; *з* – нижняя часть

Из рис. 3 следует, что осаждение никеля начинается в нижней части пористого слоя на неровностях стенок пор. Никель начинает осаждаться в виде отдельных зерен. Закупорки пор и осаждения никеля на поверхности образца после 5 мин осаждения не происходит.

На рис. 4,а приведено РЭМ-изображение (увеличение 8000) скола образца 2 (15 мин осаждения). Неоднородность пористого слоя у поверхности образца связана с неровностью скола в этой области. Обращает на себя внимание увеличение количества никеля в нижней части образца, в то время как в верхней части частицы никеля по-прежнему не наблюдаются. На рис. 4,б приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) верхней части скола образца. В нижней части никель практически отсутствует. Однако в верхней части изображения видно некоторое количество никелевых зерен размером 30–40 нм. На поверхности образца частицы никеля не наблюдаются, несмотря на то, что на изображении поверхности (рис. 2,б) они присутствуют в значительном количестве. Это может быть связано с невысокой адгезией отдельных зерен к поверхности образца.

На рис. 4,в приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) средней части скола образца. Как и в случае образца 1 (рис. 3,в) на сколе наблюдается небольшое количество зерен никеля. Однако размеры их составляют 40–70 нм, что несколько больше, чем у образца 1. Количество зерен никеля также уменьшается к верхней части изображения.

На рис. 4,г приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) нижней части скола образца. Ситуация кардинальным образом отличается от образца 1. Размеры отдельных зерен составляют 40–70 нм, как и в средней части скола (рис. 4,в), однако количество частиц никеля в несколько раз выше. Отдельные зерна никеля начинают срастаться между собой.

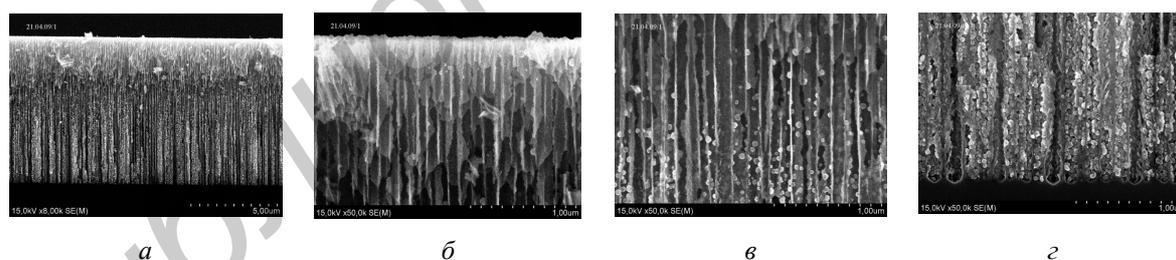


Рис. 4. РЭМ-изображение сколов образца 2 (15 мин осаждения): *а* – скол всего образца; *б* – верхняя часть; *в* – центральная часть; *г* – нижняя часть

На рис. 5,а приведено РЭМ-изображение скола образца 5 (80 мин осаждения). Перед приготовлением скола образца ввиду невысокой адгезии пленка никеля, покрывающая поверхность образца, была удалена. На рис. 5,б приведен скол этой отделенной поверхностной пленки никеля, которая является достаточно плотной, и толщина которой в свободном состоянии составляет порядка 2 мкм. Из рис. 5,а видно, что пористый слой заполнен никелем, причем уже не в виде отдельных зерен, а в виде более крупных конгломератов зерен.

На рис. 6,а приведено РЭМ изображение (увеличение 50000) верхней части скола образца 5. В нижней части изображения осажденный никель образует столбики из сросшихся зерен. В верхней части видны отдельные зерна размером до 120 нм. Необходимо отметить, что приготовление скола образца, повлекшее за собой отслоение поверхностного слоя никеля, могло повредить столбики никеля в каналах пор в верхней части образца.

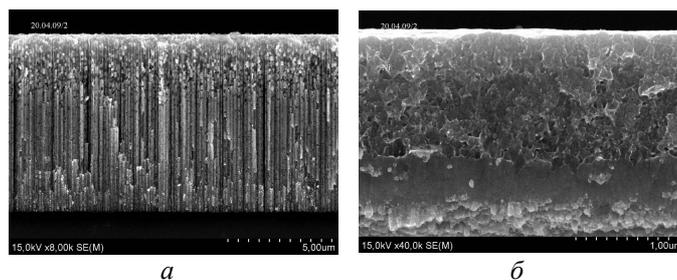


Рис. 5. РЭМ-изображение сколов образца 5 (80 мин осаждения):
a – скол всего образца; *б* – скол поверхностной пленки никеля

На рис. 6,*б* приведено РЭМ-изображение (увеличение 50000) средней части скола образца 5. Столбики никеля достаточно монолитны. Неровности могут быть связаны с тем, что они состоят из сросшихся зерен никеля, или же с сильно развитой поверхностью стенок пор, в которых они формировались.

На рис. 6,*в* приведено РЭМ-изображение нижней части скола образца 5. Качество заполнения каналов пор никелем ниже, чем в центральной части (рис. 6,*б*), более выражены отдельные зерна. Это может быть связано с диффузионными ограничениями на проникновение электролита в нижнюю часть пор при сильном их заполнение по всей глубине.

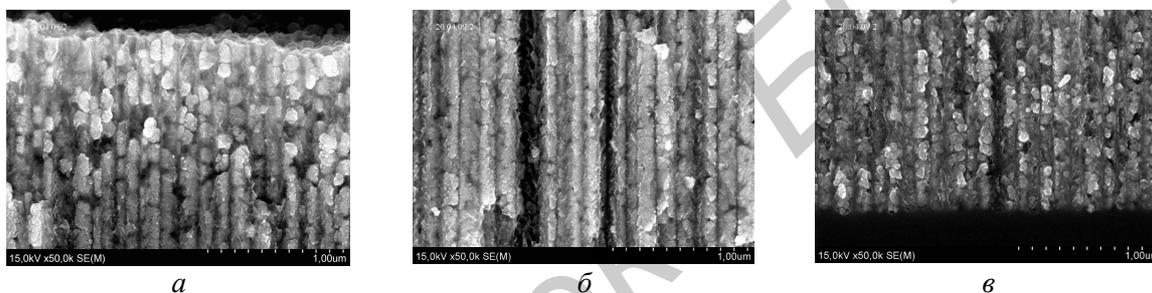


Рис. 6. РЭМ-изображение различных частей скола образца 5:
a – верхняя часть; *б* – средняя часть; *в* – нижняя часть

Для более детального исследования кинетики роста никеля в пористом слое был проведен рентгеновский микроанализ сколов всех образцов. Были получены распределения концентраций никеля по глубине образцов от поверхности до дна пористого слоя. Результаты анализа приведены на рис. 7.

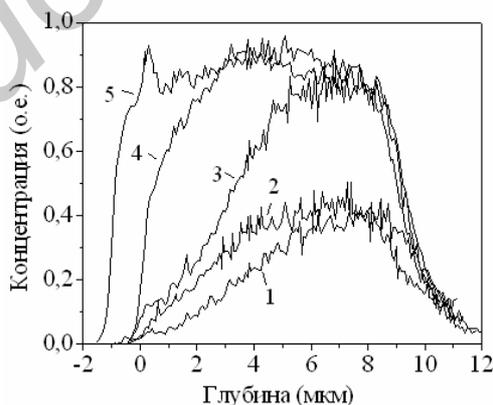


Рис. 7. Профили распределения никеля по толщине образцов 1–5

Анализируя профили распределения никеля в пористом кремнии (рис. 7) и данные по структуре образцов (рис. 2–6) можно считать, что осаждение никеля в пористый кремний происходит следующим образом. На начальных стадиях осаждения (образец 1, 5 мин осаждения) в нижней части пористого слоя (глубина 6–10 мкм от поверхности) происходит формирование зерен никеля размерами до 30–60 нм. В процессе осаждения (образец 2, 15 мин осаждения) размеры зерен увеличиваются до 40–70 нм и увеличивается их количество в центральной области.

Затем (образец 3, 30 мин осаждения) увеличивается количество никеля в центральной и нижней частях пористого слоя (3–10 мкм) до практически полного заполнения каналов пор пористого слоя. При этом диффузионные ограничения препятствуют доставке «свежего» электролита в нижнюю часть каналов пор и никель осаждается в виде отдельных зерен. На следующей стадии (образец 4, 60 мин осаждения) происходит увеличение количества никеля в верхней части образца и полное заполнение пространства пор никелем, о чем может говорить поведение поверхностного потенциала при осаждении (рис. 1). При этом существенного роста толщины слоя никеля на поверхности не происходит. И, наконец, при больших временах осаждения (образец 5, 80 мин осаждения) начинается рост зерен никеля на поверхности образца (рис. 1, пологая часть на графике потенциала, 60–80 мин на оси времени), причем осаждаемый слой никеля достаточно плотен, размеры зерен никеля не превышают 10 нм.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что изгиб на графике поверхностного потенциала (60 мин на оси времени) связан с заполнением каналов пор частицами никеля и началом формирования сплошной пленки никеля на поверхности пористого кремния. Данный факт может использоваться для контроля заполнения каналов пор при формировании композитных структур «пористый кремний – никель».

Заключение

Методом электрохимического осаждения получены структуры «мезопористый кремний – никель». Изучены особенности кинетики заполнения каналов пор никелем на разных этапах осаждения. С помощью растровой электронной микроскопии показано, что на начальном этапе осаждения никель высаживается на стенках пор со стороны монокристаллического кремния в виде изолированных друг от друга нанокластеров размером порядка 50 нм. С ростом времени осаждения плотность нанокластеров растет; растет также и область заполнения ими поры. На завершающем этапе осаждения в поре формируются никелевые наностолбики. Кроме того установлено, что, осуществляя наблюдение за величиной поверхностного потенциала в процессе электрохимического осаждения, можно определить момент полного заполнения каналов пор никелем и начала роста сплошной пленки на поверхности образца.

Работа выполнена в рамках задания 2.4.12 ГПНИ «Функциональные машиностроительные материалы, наноматериалы».

FEATURES OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL IN MESOPOROUS SILICON

A.L. DOLGIY, S.L. PRISCHEPA, V.A. PETROVICH, V.P. BONDARENKO

Abstract

Layers of mesoporous Silicon were formed on the surface of monocrystalline silicon wafers by electrochemical anodization in a solution of hydrofluoric acid. Nickel was electrochemically deposited in porous silicon. The dependence of the surface potential of mesoporous Silicon versus Nickel deposition time was investigated. Scanning electron microscopy was used to study the structure of the samples.

At the initial stages of deposition in the lower part of the porous layer 30–60 nm grains of Nickel are formed. During the deposition the grain size increases up to 40–70 nm as well as their quantity. For large time of deposition the growth of Nickel grains starts also on the sample surface, and the deposited Nickel layer is quite dense, the size of Nickel grains in this layer does not exceed 10 nm. By monitoring the magnitude of the surface potential during the electrochemical deposition, we can determine the moment of complete filling of channels of pores with Nickel and beginning of the growth of Nickel continuous film on the surface of the sample.

Список литературы

1. *Liu K., Nagodawithana K., Searson P.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, P. 7381.
2. *Tsoi M., Sun J.Z., Rooks M.J. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, 100406(R).
3. *Dinner R.B., Robinson A.P., Wimbush S.C. et al.* // Superconductor Science and Technology. 2011. Vol. 24. P. 055017.
4. *Zuxin Ye, Haidong Liu, Zhiping Luo et al.* // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 045704.
5. *Harras F.A., Sakka T., Ogata Y.H.* // Physica Status Solidi. 2003. Vol. 197. P. 51.
6. *Rumpf K., Granitzer P., Pölt P. et al.* // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515. P. 716.
7. *Granitzer P., Rumpf K., Pölt P. et al.* // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 310. P. 838.
8. *Ogata Y.H., Kobayashi K., Motoyama M.* // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2006. Vol. 10. P. 163.
9. *Резнев А.А., Пустовалов А.А., Максимов Е.М. и др.* // Нано- и микросистемная техника. 2009. №3. С. 14.
10. *Русецкий М.С., Казючич Н.М., Баев В.Г. и др.* // Письма ЖТФ. 2011. Т. 37 (9). С. 1.