

ОДНОРОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПОРЫ УПОРЯДОЧЕННОГО ТОНКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2013 г. А. И. Воробьева, Е. А. Уткина, О. М. Комар

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

E-mail: vorobjova@bsuir.by

Поступила в редакцию 16.04.2012 г.

Рассматривается процесс получения матрицы упорядоченных, вертикально ориентированных никелевых наностолбиков с использованием шаблона из пористого оксида алюминия (ПОА). Обсуждается влияние процесса утонения барьерного слоя на дне пор ПОА на зарождение и рост упорядоченных металлических наностолбиков. Методом атомно-силовой микроскопии исследованы морфологические параметры наностолбиков Ni, полученных в различных режимах. Исследованы кинетические закономерности и условия электрохимического осаждения никеля в заготовку пористого оксида алюминия.

DOI: 10.7868/S0544126913010079

1. ВВЕДЕНИЕ

Изготовление наноразмерных структур с использованием упорядоченного пористого оксида алюминия (ПОА) вызывает большой интерес, благодаря потенциальным возможностям их использования для создания магнитной памяти с высокой плотностью записи [1–3], одноэлектронных приборов [4], наноэмиттеров в жидкокристаллических индикаторных устройствах (ЖКИ) [5]. Упорядоченные матрицы из пористого оксида алюминия впервые были получены Масуда с соавт. в 1995 году [6]. Регулярные матрицы пористого оксида алюминия находят все большее применение при изготовлении наноразмерных объектов различного назначения без использования современных методов литографии. Это связано с тем, что изготовление наноструктур с использованием ПОА в качестве маски или матричного шаблона (template) дешевле, чем изготовление таких же структур методом электроннолучевой литографии [7], а также позволяет формировать наноструктуры на поверхности большой площади. При использовании таких шаблонов поры чаще всего заполняются методом электрохимического осаждения проводящих или полупроводящих материалов. В отличие от других методов осаждения, таких как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), золь-гель метод, метод центрифугирования, во время электрохимического осаждения рост наностолбиков и нанонитей, повторяющих конфигурацию пор, начинается на дне пор и продолжается от дна поры в направлении ее выхода

на поверхность. Однако следует иметь в виду, что на дне каждой поры ПОА имеется слой оксида алюминия барьерного типа (рис. 1), толщина которого определяется условиями получения пористой матрицы и пропорциональна постоянной анодирования в данном электролите – (1.0–1.2) нм на 1 В потенциала анодирования [8]. Наличие барьерного оксида алюминия затрудняет осаждение материала в поры из-за отсутствия электрического контакта. Поэтому одной из критических операций при изготовлении наноструктур данным методом является операция утонения или полного удаления барьерного слоя на дне пор.

К настоящему времени в литературе представлены различные методы сравнительно однородного и полного заполнения пор методом электрохимического осаждения. Чаще всего используется осаждение на постоянном токе в мембрану из толстослойного оксида алюминия. Мембрану получают отделением ПОА от алюминиевой подложки с последующим удалением барьерного слоя путем химического травления [9, 10]. Финальным этапом предварительной подготовки мембраны перед процессом порозаполнения является вакуумное осаждение металлического контакта на одну из сторон свободной пленки пористого оксида алюминия (мембраны). Данный метод применим только для свободных пленок пористого оксида алюминия, которые имеют толщину более 20 мкм (как правило, 50–80 мкм), достаточную для проведения технологических операций. В то же время для большинства наноструктурных примене-

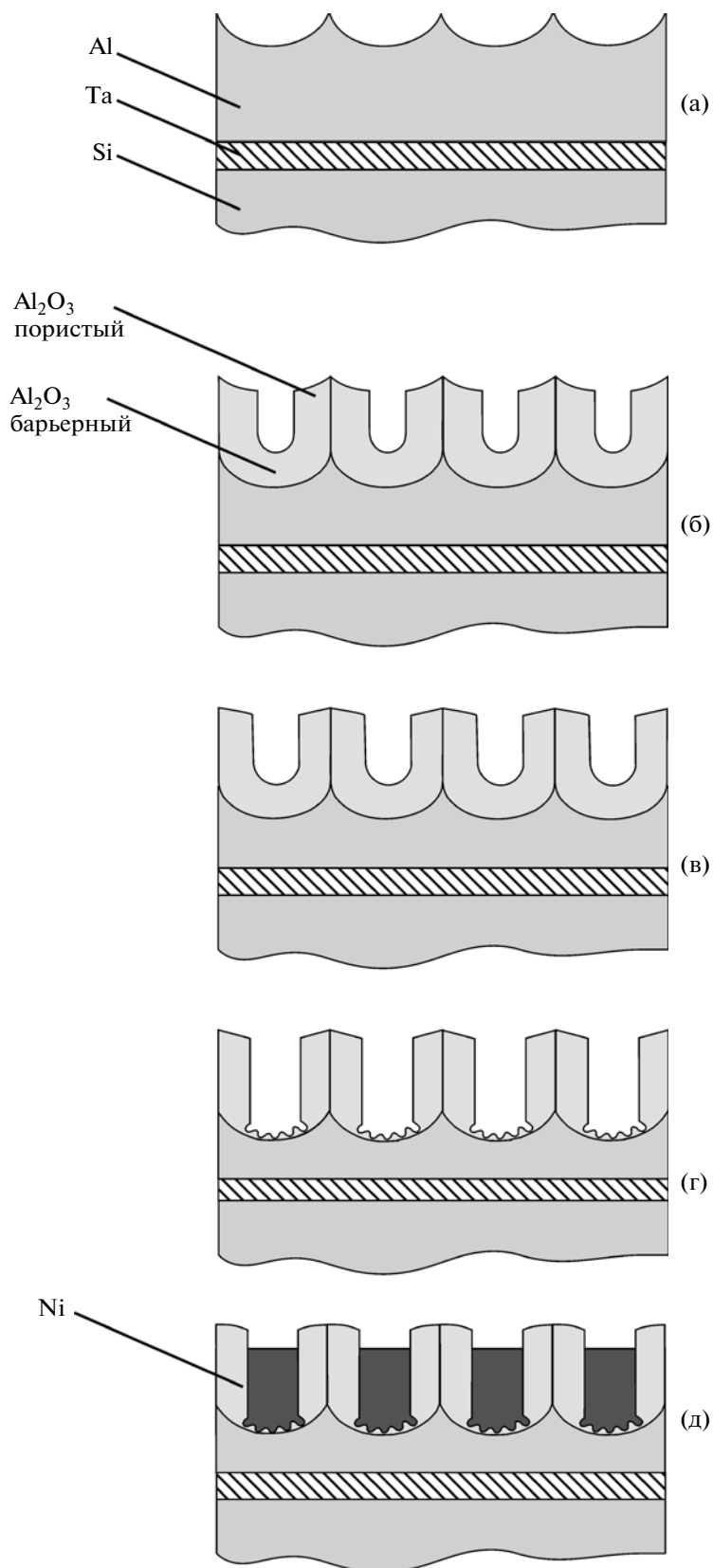


Рис. 1. Схематическое изображение последовательного утонения барьерного слоя ПОА и электрохимического осаждения никеля в пористую матрицу: (а) — после стравливания пористого анодного оксида после первого анодирования; (б) — пористая матрица после второго анодирования; (в) — химическое растворение барьерного слоя; (г) — электрохимическое растворение барьерного слоя; (д) — электрохимическое осаждение никеля в поры.

ний, отмеченных выше, требуется толщина пористого Al_2O_3 от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров. Такой оксид изготавливают, как правило, при использовании тонких пленок алюминия, сформированных на подложке методами вакуумного осаждения.

В ряде работ рассматривается усовершенствованный метод В. Кабони [11, 12], используемый в промышленности для заполнения пор ПОА при окрашивании. В этом случае пористый Al_2O_3 остается на алюминиевой подложке (пленке), а осаждение производится на барьерный слой на дне пор в условиях воздействия переменного потенциала [12, 13]. Данный метод позволяет проводить осаждение без удаления барьерного слоя под действием более высоких катодных потенциалов. Однако высокие катодные потенциалы в водных растворах электролитов вызывают интенсивное выделение водорода, которое препятствует осаждению на всю глубину пор в матрицах с высоким аспектным отношением (соотношение вертикальных и горизонтальных размеров пор) [12, 13]. В связи с этим требуется применение специальных приемов удаления водорода, что осложняет аппаратное оформление процесса.

Был также разработан метод импульсного электрохимического осаждения металлов [14–16] в матрицы с высоким аспектным отношением. Одним из вариантов является метод, отличающийся тем, что между импульсами разной полярности вводится пауза определенной длительности [17]. Метод применяется в комбинации с двухстадийным получением высокоупорядоченной матрицы пористого оксида алюминия [18, 19]. Барьерный слой на дне пор утоняется сначала путем химического растравливания пор с последующим пошаговым уменьшением тока анодирования [17]. Метод позволяет использовать тонкие матрицы не отделенные от подложки.

Анализ различных методов осаждения в пористую матрицу из тонкого оксида алюминия, не отделенную от подложки, показал, что процедура утонения барьерного слоя на дне пор оказывает существенное влияние на однородность геометрических размеров формируемых столбиков и на сам процесс осаждения.

Целью данной статьи является исследование методов утонения барьерного слоя на дне пор ПОА и изучение их влияния на зарождение и рост упорядоченных металлических наностолбиков. А также изучение кинетических закономерностей однородного электрохимического осаждения никеля на постоянном токе в матрицы из тонкого пористого анодного оксида алюминия.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные образцы представляли собой двухслойные тонкопленочные композиции алюминия и тантала, осажденные на стандартные ($6.0 \times 4.8 \text{ см}^2$) ситалловые или Si/SiO_2 (диаметр кремниевой подложки 76 мм) подложки. Поликристаллические пленки Al толщиной 3000 нм и Ta толщиной 60 нм (адгезионный подслои) наносились методом электронно-лучевого распыления в едином вакуумном цикле на установке 01НЭ-7-004 (Оратория-9). Остаточное давление в вакуумной камере при распылении Ta составляло $1.3 \times 10^{-3} \text{ Па}$, температура подложки — 523 К, скорость осаждения — $(1.0 \pm 0.2) \text{ нм/с}$. Затем, после охлаждения подложек до 423 К и при остаточном давлении $1.4 \times 10^{-4} \text{ Па}$ на слой Ta осаждали слой Al из мишени марки А-995 (0.005% примесей) со скоростью $(5.0 \pm 0.5) \text{ нм/с}$. Толщину и скорость осаждения пленок контролировали кварцевым измерителем толщины.

Далее на каждой подложке методом фотолитографии формировали окошки (6 окон — на ситалловой и 12 окон — на кремниевой подложке) с площадью рабочей поверхности 1.0 см^2 , которые подвергали плотному анодированию в 1% водном растворе лимонной кислоты. Маскирование перед плотным анодированием проводили с использованием позитивного фоторезиста ФП-383.

Тонкие пленки пористого оксида алюминия Al_2O_3 с упорядоченной структурой изготавливали путем двухстадийного процесса анодирования [20] в 4% водном растворе щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В и температуре электролита 10°C. Перед первым пористым анодированием проводили плотное анодирование пленки алюминия в 1% водном растворе лимонной кислоты при напряжении в 1.7 раза меньшем, чем напряжение формирования ПОА (25 В). Эта операция улучшает планарность поверхности крупнозернистой пленки Al толщиной 3.0 мкм, и процесс пористого анодирования начинается по всей поверхности образца почти одновременно. Первое более длительное пористое анодирование в течение 40 мин приводит к образованию матрицы пор с аспектным отношением около 30: диаметр пор — $(30 \pm 5) \text{ нм}$, толщина пленки оксида алюминия $(1000 \pm 10) \text{ нм}$. Затем проводили удаление полученного пористого оксида алюминия в травителе следующего состава: 1.8 вес. % H_2CrO_4 и 7.4 вес. % H_3PO_4 при температуре 65°C (рис. 1а). После второго анодирования образуется относительно упорядоченная нанопористая матрица с вертикально ориентированными порами высотой от 500 до 1000 нм в зависимости от

времени второго анодирования (20–40 мин, соответственно) (рис. 16).

Перед осаждением металла проводили “утонение” барьерного слоя на дне пор оксида. Полученная матрица из ПОА со сквозными каналами на тонкой пленке оставшегося алюминия является рабочим электродом (рис. 1в).

Для осаждения никеля в пористый оксид алюминия использовали электролит следующего состава (в г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (140–200); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30–40); H_3BO_3 (25–40); Na_2SO_4 (60–80). Режим электролиза: температура электролита $20 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 5.2, $j_K = 0.5\text{--}2.0 \text{ А/дм}^2$. Осаждение проводили в двухэлектродной ячейке при постоянном напряжении в диапазоне $(-1.8)\text{--}(-2.2) \text{ В}$ в течение $(2.5\text{--}7.0)$ мин. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовую пластину. Управление параметрами электрохимических процессов анодирования и осаждения осуществляли с использованием потенциостата П-5827.

Морфологию поверхности и поперечных срезов образцов, а также структуру полученного материала исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ – Philips XL 30 S FEG и Hitachi S-4800) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборах Nanotop NT-206 (“Микротестмашины”, Беларусь) и Solver P47H (NT-MDT Co., Россия).

Компьютерная обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета прикладных программ “SX (Surface Explorer)”. Данный метод позволяет проводить исследование микроструктуры по серии разномасштабных изображений, охватывающих весь диапазон изменения размеров имеющихся в образце структурных элементов. В ходе анализа были получены сведения о размере и форме структурных элементов, произведена оценка их ориентации в пространстве, рассчитаны интегральные параметры микроструктуры.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы различные режимы утонения барьерного слоя на дне пор ПОА и рассмотрено их влияние на однородность электрохимического осаждения металла – химическое травление, электрохимическое растворение, катодное растворение и их комбинации:

А – химическое травление в 4% H_3PO_4 1 ч 30 мин; катодное растворение барьерного слоя при напряжении -3.6 В в течение 5 мин 30 с; осаждение никеля при развертке напряжения до -2.6 В и при этом напряжении в течение 5 мин.

Б – химическое травление в 4% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (30°C) в течение 3 ч 30 мин; электрохимическое растворение барьерного слоя при снижении напряжения до 4.8 В в течение 14 мин; осаждение никеля при развертке напряжения до -2.6 В и при этом напряжении в течение 7 мин, рис. 1г.

В – химическое травление в 4% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (30°C) в течение 3 ч 30 мин; катодное растворение барьерного слоя при напряжении -4.0 В в течение 10 мин; осаждение никеля при развертке напряжения до -2.6 В и при этом напряжении в течение 4 мин.

Г – катодное растворение барьерного слоя при -4.8 В в течение 10 мин; осаждение никеля при развертке напряжения до -2.6 В и при этом напряжении в течение 5 мин.

На рис. 1 приведена схема процесса формирования образцов в режиме **Б**. Локальное электрохимическое растворение барьерного слоя только на дне пор проводилось при постепенном снижении потенциала анодирования (от 40 В) с постоянной скоростью. Этот процесс происходит при неравновесных условиях, так как потенциал анодирования уменьшается сначала с постоянной скоростью 0.5 мВ/с до 15 В , затем с постоянной скоростью 0.2 мВ/с до $(4\text{--}7) \text{ В}$. Скорость образования окисла в этих условиях ограничивается током анодирования. Отношение скорости растворения к скорости образования окисла выше, чем для анодирования при постоянном потенциале ячейки. Когда потенциал достигает минимальной величины, толщина барьерного окисла становится близкой к $(5\text{--}7) \text{ нм}$. Дальнейшее уменьшение потенциала анодирования может вызвать отслаивание окисной структуры от пленки алюминия во время осаждения металла.

Химическое травление барьерного слоя проводили в 4% водном растворе ортофосфорной кислоты при комнатной температуре, и в 4% водном растворе щавелевой кислоты, при 30°C . При этом происходит изотропное растравливание пор, то есть толщина барьерного слоя уменьшается одновременно на дне и стенках пор примерно с одинаковой скоростью (рис. 16). Например, после 90 мин травления в 4%-ном водном растворе ортофосфорной кислоты толщина барьерного слоя уменьшается до $(2\text{--}5) \text{ нм}$, а средний диаметр пор увеличивается до $(90 \pm 10) \text{ нм}$.

Катодное растворение барьерного слоя проводили в электролите для электрохимического осаждения никеля непосредственно перед осаждением при напряжении $(-3.5\text{--}-5.0) \text{ В}$ в течение $(5\text{--}10)$ мин. Прототипом данного метода является способ удаления барьерного слоя катодной поля-

ризацией в 0.5 М растворе KCl (10°C) при напряжении (–3.0...–5.0) в течение 5–10 мин, предложенный в работах [21, 22].

Во всех случаях утонение приводит к уменьшению потенциального барьера для электронов и туннелированию их через барьерный слой при более низких напряжениях в процессе осаждения металла на дно пор. Прямое туннелирование происходит через локальные области утонения барьерного оксида на дне пор, что облегчает токоперенос через остаточный барьерный слой. В результате такой обработки сглаживаются флуктуации толщины оставшегося барьерного слоя. Это способствует более однородному заполнению пор. В результате пористая матрица из ПОА может оставаться на пленке алюминия.

В процессе “утонения” происходит не только уменьшение толщины барьерного слоя, но и изменение морфологии поверхности барьерного слоя (фронта анодирования), рис. 1в. Химическое изотропное травление происходит неупорядоченно, а электрохимическое травление при постоянном уменьшении потенциала приводит к перестройке барьерного слоя на границе оксид-алюминий, как показано на рис. 1г. Поры расширяются у фронта анодирования, так как равновесное число пор на квадратный сантиметр обратно пропорционально квадрату потенциала анодирования [8, 23]. Расщепление пор в слое между упорядоченной структурой Al_2O_3 и оставшейся пленкой алюминия приводит к образованию множества центров зародышеобразования в каждой поре в начале процесса электроосаждения (рис. 1г). Это способствует осаждению металла, и приводит к увеличению площади границы раздела алюминий–никель.

Известно, что равновесный потенциал осаждения никеля в электролитах на основе приведенного состава равен –0.46 В (относительно $Ag/AgCl_{нас.}$ электрода сравнения). При выборе оптимальных потенциалов осаждения принимаются во внимание следующие факторы: при небольших перенапряжениях скорость роста никелевых частиц очень мала (<10 нм/ч), при сильном смещении в отрицательную область возможно образование неплотного осадка с включениями примесей. Кроме того, характерной особенностью электрохимического осаждения в пористую матрицу является снижение плотности тока при увеличении потенциала, что объясняется закупоркой пор пузырьками выделяющегося водорода и/или кинетическими ограничениями, связанными с непланарностью фронта осаждения. В связи с этим, в качестве оптимальных потенциалов для осаждения никеля рекомендуется выби-

рать E_d в диапазоне (–0.75...–1.2) [24]. Так как осаждение никеля проводили в двухэлектродной ячейке с графитовым катодом (вариант максимально приближенный к промышленным условиям), потенциал устанавливали в диапазоне (–1.6...–2.8) В с учетом падения напряжения на ячейке, типа анода и условий формирования матрицы из пористого оксида алюминия со сквозными каналами.

На рис. 2 приведены вольтамперограммы для образцов, полученных в различных режимах, по которым определяли оптимальные значения потенциала осаждения. Вольтамперограммы показывают, что потенциал электроосаждения для образцов, полученных в разных режимах, составляет: (–2.2...–2.6) В (образцы и соответственно кривые на рис. 2 Б и Г) и (–1.8...–2.2) В – (образцы А и В). Кривые Б и Г показывают, что катодное растворение (Г) сравнимо по эффективности с обычно используемым вариантом [17]: химическое травление в 4% $H_2C_2O_4$ (30°C), электрохимическое растворение барьерного слоя (Б). Предложенный нами вариант – катодное растворение в сочетании с химическим растворением барьерного слоя (образцы А и В) дает наилучший результат.

Из приведенных вольтамперограмм также видно, что при изменении потенциала осаждения от –1.6 до –2.8 В плотность тока (на этапе формирования металла внутри пор матрицы) возрастает, что при относительном постоянстве выхода по току означает увеличение скорости роста нанонитей. Дальнейшее смещение E_d в сторону отрицательных значений может привести к снижению плотности тока, что объясняется блокированием некоторых пор выделяющимся водородом. Этот эффект наглядно проявляется на временных зависимостях (transient) электрохимического осаждения металла в пористую матрицу.

На рис. 3 приведены хронограммы процесса электрохимического осаждения никеля в пористый оксид алюминия для образцов, полученных в различных режимах. На них наглядно просматриваются все этапы осаждения металла в поры, как показано на вставке – идеальная модель, предложенная в работе [25]. В начальный период развертки потенциала осаждения от 0.4 до –1.6 В (участок I) ток примерно постоянен и близок к нулю; второй период (участок II) – период заполнения пор, соответствующий почти линейному увеличению тока, (50–150) с; и участок III – период выхода металла на поверхность (полное заполнение пор), когда плотность тока почти не изменяется, зависимости Б и Г, или начинает расти (образец А) из-за интенсивного выделения водорода. Эксперимен-

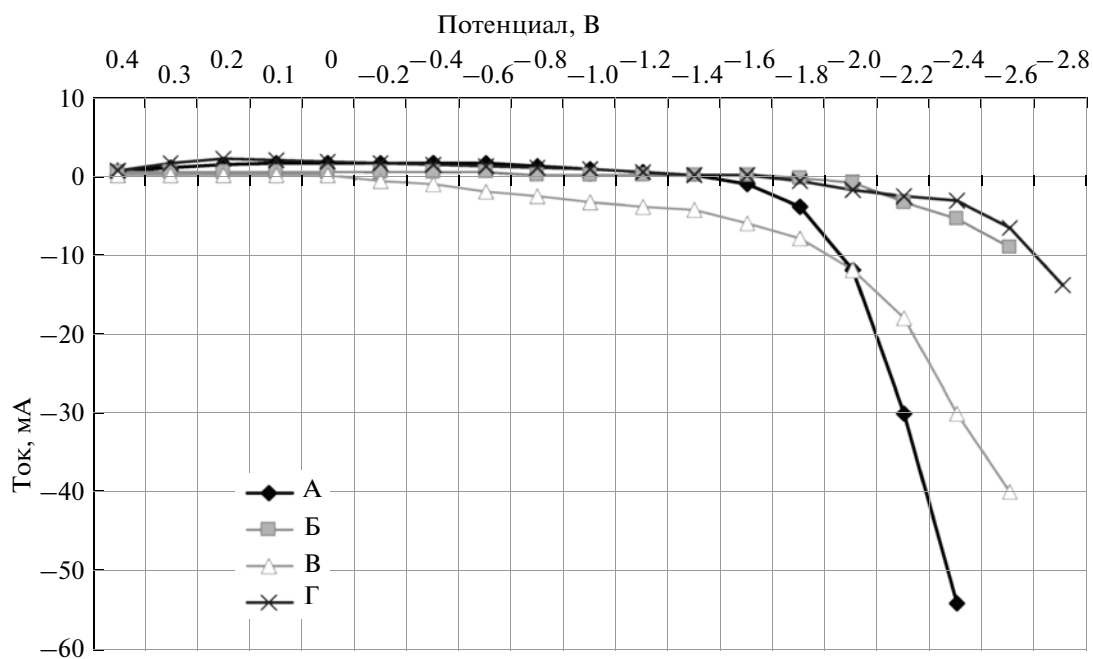


Рис. 2. Вольтамперограммы для образцов, сформированных двухстадийным анодированием при 40 В в 4% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на кремниевой подложке при различных режимах: А – потенциал электроосаждения (–1.8...–2.2) В; Б – (–2.2...–2.6) В; В – (–1.8...–2.2) В; Г – (–2.2...–2.6) В.

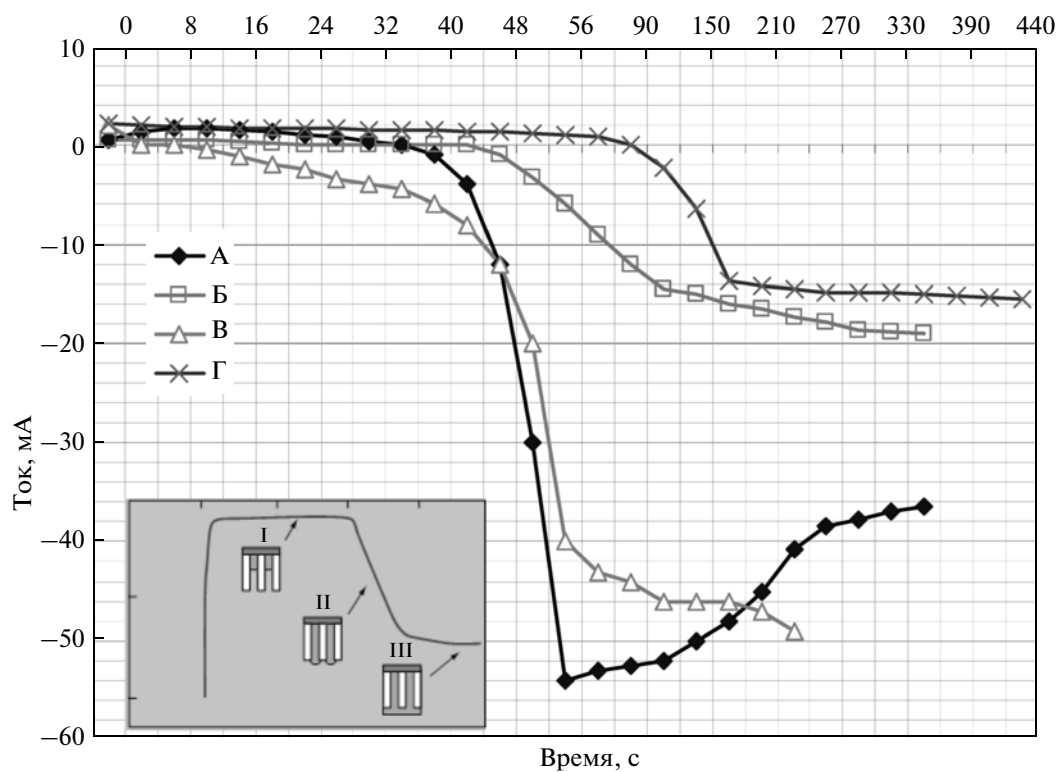


Рис. 3. Хронограммы электрохимического осаждения никеля в матрицу из пористого оксида алюминия для образцов, полученных в различных режимах: А, Б, В, Г – режимы получения образцов; на вставке – идеальная модель процесса осаждения металла в поры ПОА из работы [9].

Основные геометрические параметры экспериментальных образцов и параметры морфологии поверхности столбиков Ni для образцов, полученных в различных режимах

Тип образца	А	Б	В	Г
Диаметр столбиков, нм	90 ± 25	95 ± 15	95 ± 15	90 ± 30
Расстояние между столбиками, нм	90 ± 25	90 ± 20	90 ± 20	90 ± 35
Высота столбиков, нм	25–50	40–60	30–50	25–50
Среднеквадратичная шероховатость, R_q , нм	8.4	7.2	8.1	12.5
Разброс высот рельефа, Z_{mean} , нм	17.2	15.6	15.5	22.6

тальные зависимости отличаются от идеальной кривой (на вставке) из-за несовершенства конфигурации пор, различной скорости их заполнения, различной степени смачиваемости пор электролитом, непланарной поверхности фронта осаждения.

При осаждении на постоянном токе (DC-осаждение) на начальном этапе доминирующее влияние на однородность осаждения оказывают флуктуации толщины барьерного слоя. С увеличением потенциала и времени осаждения в порах матрицы с большим аспектным отношением в результате электрохимической реакции происходит образование водорода, пузырьки которого, скапливаясь в каналах пор, могут их заблокировать, и осаждение прекратится [13, 26]. По мере осаждения металла на дно пор, концентрация ионов металла в каждой поре уменьшается, так как для ионов металла необходимо время, чтобы мигрировать от выходного отверстия пор (поверхность образца) ко дну пор. Если скорость осаждения на дне пор выше, чем скорость переноса ионов через поры, концентрация ионов металла на дне пор уменьшается. Соответственно, выделение водорода становится доминирующим процессом, подавляя однородное осаждение и уменьшая коэффициент заполнения пор и выход по току.

Заполненные никелем образцы Al_2O_3 исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ), для того, чтобы определить степень и однородность заполнения пор и высоту никелевых столбиков. Перед АСМ-исследованиями проводили селективное химическое травление пористого Al_2O_3 , при этом столбики Ni становились доступными для АСМ-исследований. По АСМ-изображениям осуществляли обзор протяженности наностолбиков вдоль оси пор, и оценивали однородность их распределения на площади 4×4 мкм для различных условий осаждения.

На рис. 4 в качестве примера приведены 2D АСМ-изображения поверхности образца, сформированного в режиме В после травления оксида

алюминия (а), и профили поверхности этого образца на различных участках поверхности (б, в, г), полученные с использованием прибора Nanotop NT-206. На рис. 5 и 6 приведены 2D АСМ-изображения поверхности образцов, сформированных в режиме Б после травления оксида алюминия (а), и профили поверхности этих образцов на различных участках поверхности, полученные с использованием приборов Nanotop NT-206 (рис. 5) и Solver P47H (рис. 6).

На АСМ-изображениях видна совокупность регулярных, примыкающих друг к другу куполообразных столбиков никеля. Различные уровни серого обусловлены разновысотностью заполнения пор никелем: светло серый цвет — ближе к внешней поверхности образца, темно серый — ближе к внутренней поверхности пористой матрицы. Изображения поверхности, снятые на различных участках образцов каждого типа, имели идентичный характер, что свидетельствовало о достаточно хорошей воспроизводимости и повторяемости результатов.

Значения характеристических параметров микрорельефа, полученные в результате статистического анализа АСМ-профилей на площади 4×4 мкм, и основные геометрические параметры экспериментальных образцов приведены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют, что вблизи барьерного слоя поры заполняются практически на 100%. Высота никелевых наностолбиков и однородность заполнения пор в процессе осаждения зависят от типа образца (флуктуаций толщины барьерного слоя) и времени осаждения при прочих равных условиях: потенциал (–2.6 В) и температура (273 К) осаждения, толщина матрицы (0.5 мкм). Установлено, что с увеличением времени осаждения скорость заполнения пор металлом ограничивается из-за образования пу-

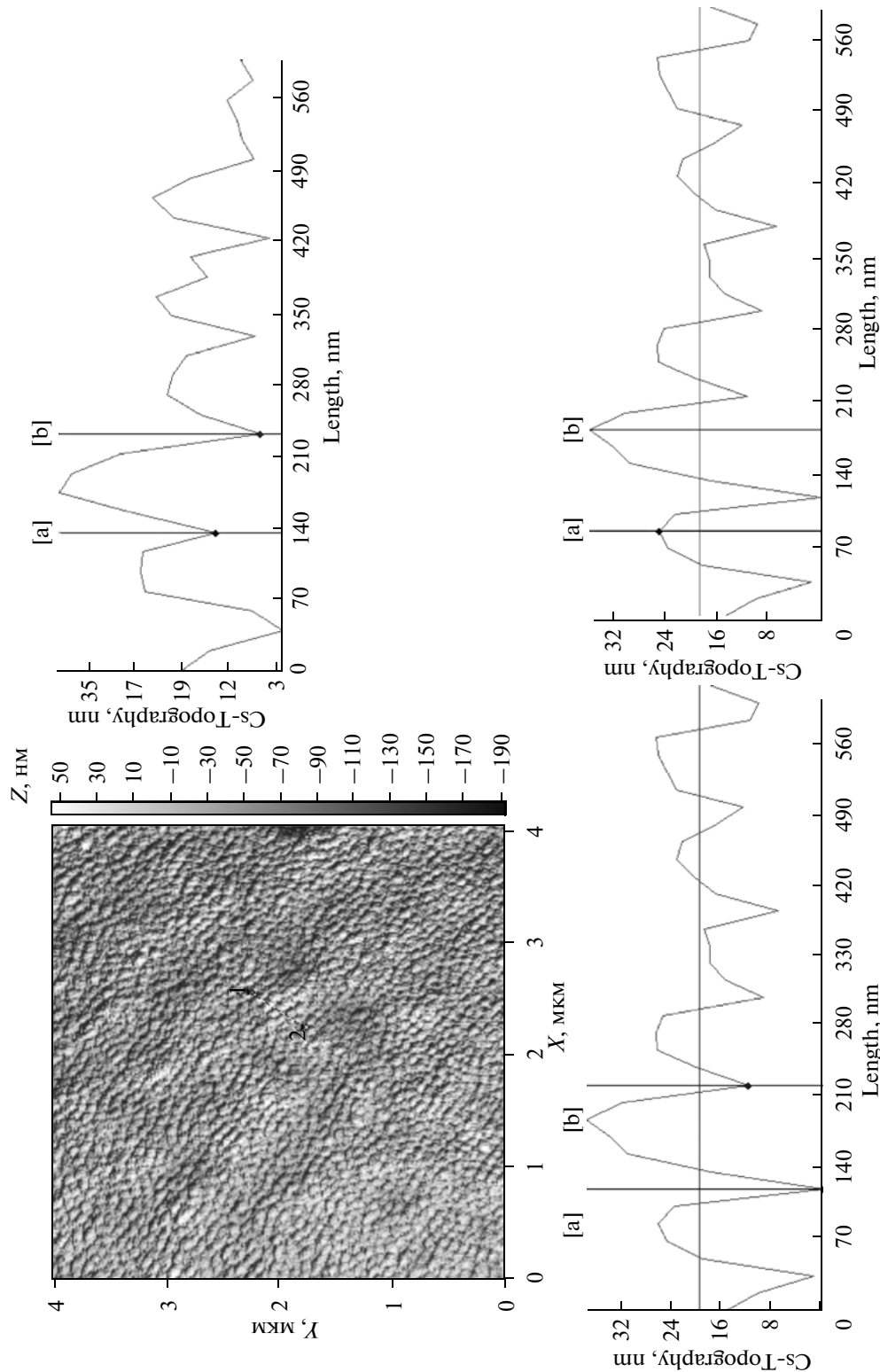


Рис. 4. 2D АСМ-изображение поверхности образца, сформированного в режиме **В** после травления оксида алюминия (а), и профили поверхности этого образца на различных участках поверхности (б, в, г).

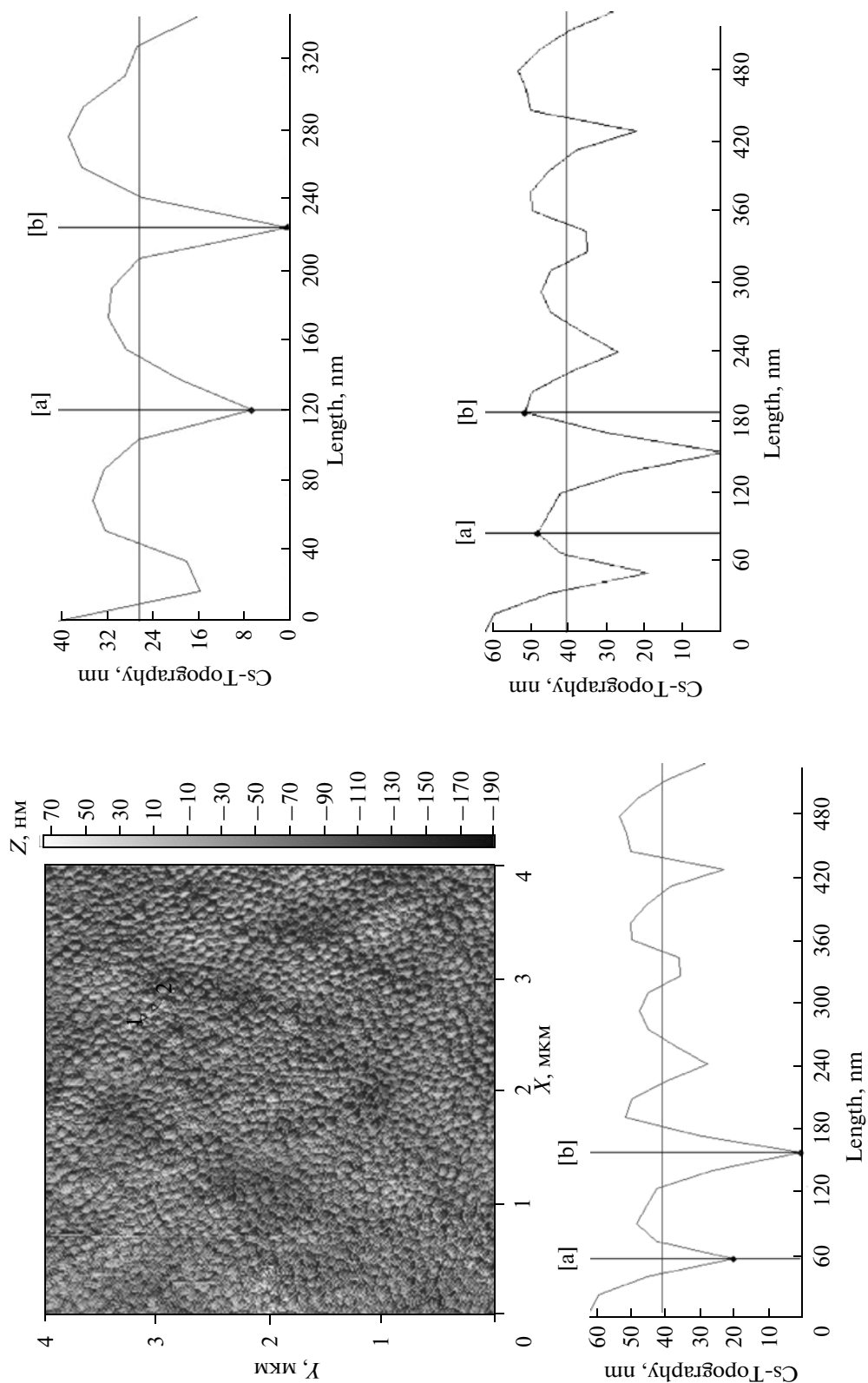


Рис. 5 2D АСМ-изображение поверхности образца, сформированного в режиме **Б** после травления оксида алюминия (а), и профили поверхности этого образца на различных участках поверхности (б)–(г).

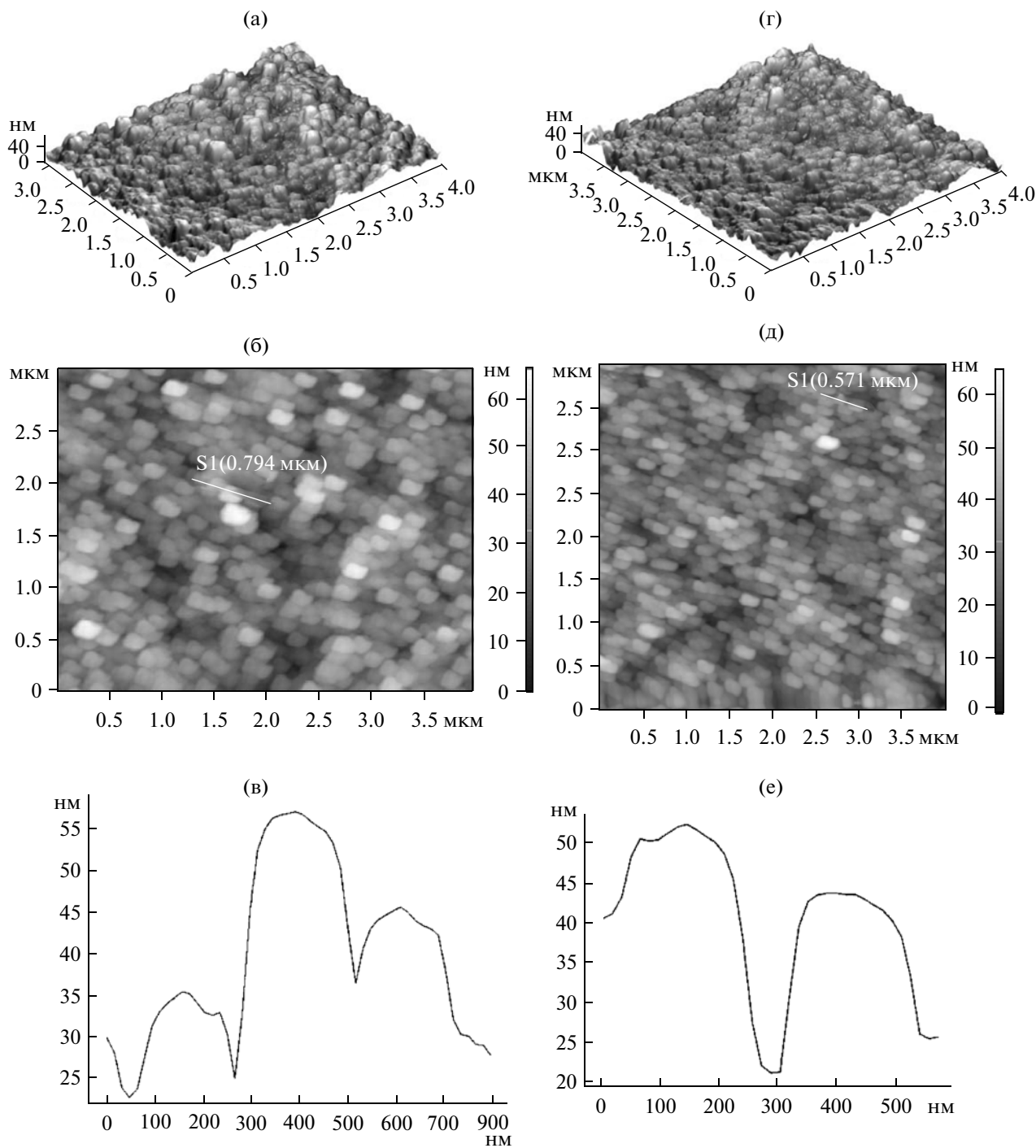


Рис. 6. Результаты сканирования поверхности экспериментальных образцов, сформированных в матрице ПОА с диаметром пор 150 нм: (а), (б) – 3D и 2D АСМ-изображения; (в) – профиль поверхности и с диаметром пор 100 нм; (г), (д) – 3D и 2D АСМ-изображения; (е) – профиль поверхности.

зырьков водорода в порах и на поверхности оксида во время осаждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детально изучен метод осаждения никеля в упорядоченные наноканалы тонкого пористого

оксида алюминия, находящегося на подложке. Представленный метод формирования матрицы упорядоченных, металлических наностолбиков – дешевый и гибкий в отношении размеров столбиков и толщины пористой структуры. Толщина барьерного слоя и диаметр пор, могут варьироваться в широких пределах независимо друг от друга.

Рассмотрены различные варианты утонения барьерного слоя, при которых пористая матрица может оставаться на алюминиевой пленке (подложке) в течение всего процесса. Экспериментальные исследования показали, что во всех случаях потенциал электронов, которые проходят через барьерный слой во время осаждения, и, следовательно, потенциал электроосаждения зависят от толщины барьерного слоя на дне пор после утонения. На начальном этапе DC-осаждения ~100% пор заполняются никелем, а наблюдаемые флуктуации в скорости роста наностолбиков зависят от флуктуаций толщины барьерного слоя, то есть от метода утонения. С увеличением потенциала и времени осаждения в матрицы с высоким аспектным отношением выделение водорода становится доминирующим процессом, подавляя однородное осаждение и уменьшая коэффициент заполнения пор.

Предлагаемый метод электрохимического осаждения может быть использован для осаждения таких материалов, как Fe, Co, и NiFe-сплавов, которые находят применение в качестве ферромагнитных материалов для запоминающих устройств с высокой плотностью записи и хранения информации, а также устройств спинтроники. Вертикально ориентированные, однонаправленные столбики из чередующихся металлических нанослоев представляют значительный интерес для создания регулярной структурированной вертикально ориентированной среды, содержащей большое количество магнитных однодоменных наноразмерных частиц [27, 28]. В этом случае осаждение многослойных тонкопленочных композиций магнитных и немагнитных материалов, например, Ni-Cu-Fe, в пористый оксид возможно только при определенных фиксированных потенциалах (DC-осаждение), при этом оксид алюминия должен оставаться на подложке в контакте с токоподводящим слоем.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы “Нанотехнологии и наноматериалы” Министерства образования РБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al Mawlawi D., Coombs N., Moskovits M. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 4421.
2. Li F., Metzger R.M., Doyle W.D. // IEEE Trans. Magn. 1997. V. 33. P. 3715.
3. Nielsch K., Wehrspohn R.B., Barthel // J. Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 9. P. 1360.
4. Tager A.A., Xu J.M., Moskovits M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 4530.
5. Kruis F.E., Nielsch K., Fissan H., Rellinghaus B., Wasserman E.F. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 547.
6. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. P. 1466.
7. Routkevitch D., Tager A.A., Haruyama J., Almawlawi D., Moskovits M., Xu J.M. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1996. V. 147. P. 1646.
8. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L. // J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. P. 411.
9. Masuda H., Yotsuya M., Ishida M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. L1090.
10. Jessensky O. PhD Thesis, Martin Luther University of Halle, Germany. 1997.
11. Caboni V. Italian Pat. № 339232. 1936.
12. Sautter W., Ibe G., Meier J. // Aluminium. 1974. V. 50. P. J43.
13. Routkevitch D., Chan J., Xu J.M., Moskovits M. // Electrochem. Soc. Proc. Ser. 1997. V. PV 97–7. P. 350.
14. Puippe J. C., Leaman F. Theory and Practice of Pulse Plating, AESF, Orlando, 1986.
15. Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R. // J. Mater. Res. 1998. V. 13. P. 1186.
16. Tang P.T., Watanabe T., Andersen J.E.T., Bech-Nielsen G. // J. Appl. Electrochem. 1995. V. 25. P. 347.
17. Nilsch K., Müller F., Li A.-P., Gösele U. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 8. P. 582.
18. Masuda H., Yada K., Osaka A. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. L1340.
19. Li A.P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U. // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 483.
20. Воробьева А.И., Уткина Е.А. // Микроэлектроника. 2005. Т. 34. № 2. С. 125.
21. Zhao Xiaowei, Seo Seok-Kyoo, Lee Ung-Ju, Lee Kun-Hong // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 10. P. C553.
22. Shaban M., Hamdy H., Shahin F., Park J., Ryu S.W. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 5. P. 3380.
23. Li A.P., Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 6023.
24. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. // Росс. Нанотехнол. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 82–86.
25. Yu K., Ruan G., Ben Y., Zou J.J. // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 97.
26. Ebling D., Schulze J.W. // Metalloberflächen. 1990. V. 44. P. 491.
27. Foong T.R.B., Sellinger A., Hu X. // ACS Nano. 2008. V. 2(11). P. 2250.
28. Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C. // IBM J. Res. & Dev. 2005. V. 49. № 1. P. 79.