

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОИНКИ
(БГУИР)

УДК621.318.1; 544.653.22

№ госрегистрации

Инв. №20090516

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
д-р техн. наук, проф.

_____ А. П. Кузнецов

«__» _____ г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

РАЗРАБОТАТЬ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОЗДАНИЯ СПИНТРОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ НА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ
МАГНЕТИК-АНОДНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК
(заключительный)

ГБЦ 09-3094

Науч. руководитель
канд.техн.наук, вед.науч.сотрудник

_____ А. И. Воробьева

Исполнитель темы

_____ Е. А. Уткина

Минск 2011

Список исполнителей

Руководитель темы,
канд.техн.наук, вед.науч.сотрудник

А.И. Воробьева
(введение, раздел 3,4)

Ответственный исполнитель темы,
канд.техн.наук, ст.науч.сотрудник

Е.А. Уткина
(заключение, раздел 1–3)

Науч. сотрудник

А.И. Копоть
(раздел 3, 4)

Вед.инженер-технолог

М.В. Меледина
(раздел 3, 4)

Нормоконтролер

Л. А. Шичко

РЕФЕРАТ

Отчет 103 с. 53 рис., 6 табл., 75 источ.

РАЗРАБОТАТЬ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОЗДАНИЯ СПИНТРОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ НА НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ МАГНЕТИК-АНОДНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

Объектами исследования являются наноразмерные структуры магнетик/анодный диэлектрик с системой электродов для использования в качестве магнитной записывающей среды устройств записи и хранения информации.

Цель задания - разработка физико-технологических основ электрохимического создания спинтронных элементов обработки информации на наноразмерных структурах магнетик-анодный диэлектрик, а также исследование электрических и магнитных характеристик полученных тестовых структур.

Разработана модель переноса носителей заряда в изолирующей матрице пористого оксида алюминия со встроенными столбиками Ni-Cu-Co, Ni-Cu-Ni диаметром 10-60 нм. Установлен критический параметр получения максимальной магнитной восприимчивости (аспектное отношение~10) для формирования однодоменных магнитных наностолбиков в порах ПАОА.

Отработана технология локального формирования нанокластеров никеля на дне пор оксида алюминия, а также технология однородного осаждения многосегментных нанонитей. Установлено, что степень дисперсности никелевых частиц на дне пор матрицы определяется не только толщиной исходной пленки металла, но и свойствами пористого оксида.

Разработана тестовая конструкция наноразмерных элементов с низкоомной электродной системой на основе тонкопленочных композиций Ta-Al, Ta-Ni-Al. В разработанных тестовых структурах достигнута интеграция массивов элементов в вертикально или горизонтально выстроенный массив электродов достаточно больших размеров с помощью стандартных технологических операций.

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	4
Введение.....	6
1 Физико-технологические особенности формирования спинтронных элементов обработки информации на наноразмерных структурах магнетик-анодный диэлектрик и низкоомных электродных систем к ним.....	9
1.1 Основы продольной (параллельной) и перпендикулярной записи информации.....	9
1.2 Разновидности магнитных сред записи и хранения информации.....	14
1.3 Тонкопленочные среды.....	19
1.4 Структурированные среды.....	21
1.5 Способы формирования наноструктурированных сред.....	25
1.5.1 Методы литографии.....	25
1.5.2 Метод темплат.....	28
1.5.2.1 Осаждение магнитного материала в свободные мембраны.....	32
1.5.2.2 Осаждение нанонитей на заготовки подложка анодного оксида алюминия/Al.....	33
1.5.2.3 Осаждение в заготовки типа тонкая пленка анодного оксида алюминия/металл/подложка.....	34
1.6 Электродные системы устройств записи информации.....	37
1.7 Способы формирования низкоомных электродных систем.....	47
2 Моделирование магнитных характеристик композитных структур магнетиков в матрице пористого оксида алюминия.....	50
2.1 Спин-зависимое туннелирование в наноразмерных структурах.....	50
2.2 Особенности намагничивания нанонитей.....	51
2.3 Пористый анодный оксид алюминия как матрица нанокompозитного магнитного материала.....	54
2.4 Конечно-размерные эффекты в магнитных наночастицах.....	55
2.5 Анализ и моделирование.....	57
3 Технология формирования магнитной среды на основе наноразмерных элементов с эффектами спин-зависимого туннелирования для устройств записи и хранения информации.....	64
3.1 Формирование регулярной пористой матрицы анодного оксида алюминия с наноразмерными порами.....	64
3.2 Процесс электрохимического осаждение магнитных материалов в пористый оксид алюминия.....	73
3.3 Исследование электрофизических характеристик структуры магнетик-анодный оксид алюминия.....	75
4 Низкоомные электродные системы тестовых структур для устройств	

	записи и хранения информации с высоким быстродействием.....	82
4.1	Топология тестовой конструкции наноразмерных элементов с низкоомной электродной системой.....	82
4.2	Технологический процесс формирования матрицы тестовых наноразмерных элементов на основе структур магнетик-пористый оксид алюминия с системой электродов.....	82
4.3	Основные электрофизические характеристики тестовых структур магнетик-анодный оксид алюминия.....	91
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	97

Библиотека БГУИР

ВВЕДЕНИЕ

Магнитная запись электрических сигналов занимает лидирующее место при создании внешних запоминающих устройств ЭВМ, несмотря на достижения в области альтернативных способов хранения информации. Это связано с более низкой стоимостью хранения информации, высокой информационной емкостью и скоростью передачи данных. Потенциальные возможности систем магнитной записи далеко не исчерпаны, о чем говорит разница между достигнутой в реальных устройствах и теоретически достижимой плотностью записи. С 1991г. скорость роста поверхностной плотности записи информации в серийно выпускаемых запоминающих устройствах на жестких магнитных дисках достигла 60% в год. В настоящее время серийно выпускаются жесткие диски с поверхностной плотностью до 15.6 Мбит/мм², а некоторые компании продемонстрировали в своих лабораториях плотности, лежащие в пределах 55 Мбит/мм². Если скорость роста поверхностной плотности записи будет продолжать расти, то предсказанный суперпарамагнитный предел в 60-100 Мбит/мм² может быть достигнут через несколько лет [1-3].

Одним из путей преодоления этого предела является создание структурированной вертикально упорядоченной среды, содержащей большое количество магнитных однодоменных наноразмерных частиц. В такой среде каждый бит информации представлен отдельной наночастицей с высоким отношением длины частицы к ее диаметру, что в сильной степени уменьшает эффекты саморазмагничивания и, за счет этого, позволяет получить плотность размещения информации на порядок выше, чем в традиционной продольной среде [4]. Например, плотность размещения информации около 500 Мбит/мм² может быть достигнута с помощью гексагонально упорядоченной матрицы наномангнитов с постоянной решеткой около 50нм.

Широкое распространение в технологии магнитных наноструктур нашли методы электрохимического формирования нанопористых материалов с использованием темплатов, под которыми понимают такие части системы, которые инициируют формирование структур с заданным типом упорядочения составляющих его элементов. Использование геометрических темплатов

подразумевает проведение пространственно-ограниченных процессов формирования вещества. Контролируемое химическое или электрохимическое превращение в химически инертной матрице позволяет изолировать металлические наночастицы с заданными размерностью (морфологией – наноточек, нанонитей) и размером.

В основу этих методов положен принцип заполнения (наиболее часто электрохимическим методом) каналов пор различными металлами с последующим удалением оксидной матрицы либо без него [5]. Большой интерес к пористому анодному оксиду алюминия (ПАОА) обусловлен регулярной, близкой к идеально упорядоченной, структурой, простотой управления геометрическими размерами этой пористой структуры посредством выбора режимов получения оксида и совместимостью процесса анодного оксидирования с традиционными технологическими операциями полупроводниковой технологии микроэлектронных приборов.

В связи с этим цель задания заключалась в разработке физико-технологических основ электрохимического создания спинтронных элементов обработки информации на наноразмерных структурах магнетик-анодный диэлектрик и изучении их электрофизических характеристик.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

Разработать физико-химические закономерности формирования анодных оксидов туннельной толщины для структур магнетик-диэлектрик- немагнетик (магнетик).

Установить закономерности переноса носителей заряда в многослойных структурах магнетик-диэлектрик- немагнетик (магнетик).

Разработать конструктивно-технологические основы формирования и изготовления многослойных структур магнетик-диэлектрик-магнетик (немагнетик) для наноразмерных элементов с эффектами спин-зависимого туннелирования.

Исследовать основные параметры наноразмерных элементов с эффектами спин-зависимого туннелирования и оптимизировать конструкцию и технологию их изготовления.

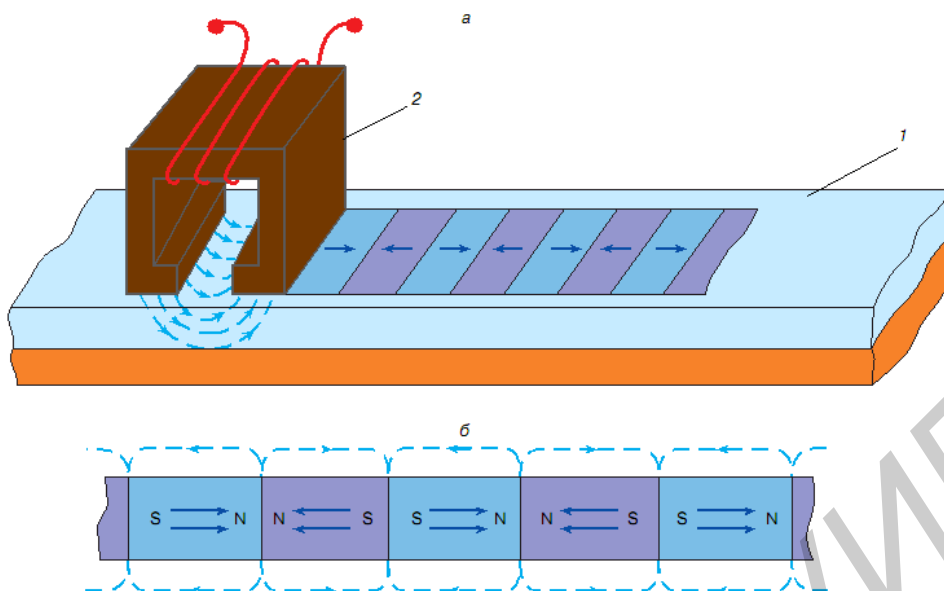
В результате проведенных исследований предполагалось разработать экономичную технологию формирования тестовых структур с управляемой магнитной средой и системой электродов, которая позволит уменьшить размеры, повысить плотность записи, а также надежность записывающих магнитных устройств.

Библиотека БГУИР

1 Физико-технологические особенности формирования спинтронных элементов обработки информации на наноразмерных структурах магнетик-анодный диэлектрик и низкоомных электродных систем к ним

1.1 Основы продольной (параллельной) и перпендикулярной записи информации

В цифровой магнитной записи, используемой в компьютерной технике, в магнитную головку поступает ток, при котором поле записи через определенные промежутки времени изменяет свое направление на противоположное. В результате под действием поля рассеяния магнитной головки происходит намагничивание и перемагничивание отдельных участков движущегося магнитного носителя. При периодическом изменении направления поля записи в рабочем слое носителя возникает цепочка чередующихся участков с противоположным направлением намагниченности, которые соприкасаются друг с другом одноименными полюсами (рисунок 1) [6]. В итоге сигнал, поступающий в головку записи, оставляет на движущемся носителе след, то есть магнитную запись. Рассмотренный вид записи, когда участки рабочего слоя носителя перемагничиваются вдоль его движения, называется *продольной (или параллельной) записью*. Чередующиеся участки, возникшие в металлизированном рабочем слое (пленке), являются доменами. Чем меньше размер домена, тем выше плотность записи информации. Однако с уменьшением размера доменов возрастает величина их размагничивающих полей, направленных в сторону, противоположную намагниченности доменов. Эти поля способствуют их перемагничиванию. В результате смещение доменных границ одиночных доменов происходит в полях $H_{см}$, меньших по величине коэрцитивной силы H_c . С уменьшением длины домена разница между $H_{см}$ и H_c увеличивается. Понижается устойчивость домена к внешним полям. Из сказанного следует, что



1- носитель записи; 2- головка записи

Рисунок 1 – Общий вид процесса магнитной записи (а), последовательность участков с противоположным направлением намагниченности (б)

домен можно уменьшать до некоторого минимального размера. При меньших размерах доменов размагничивающие поля становятся настолько значительными, что домен перемагничивается и исчезает. Происходит стирание информации. Минимальные размеры домена, то есть размеры, при которых он еще устойчив при отсутствии внешнего магнитного поля, зависят от параметров пленки, в частности большую роль играет коэрцитивная сила материала пленки. Увеличение H_c снижает влияние эффекта саморазмагничивания и повышает устойчивость домена к действию внешних магнитных полей. Поэтому с возрастанием величины H_c минимальные размеры доменов становятся меньше. Размер стабильного домена зависит от толщины пленки d . С уменьшением d ослабевают размагничивающие поля доменов и происходит уменьшение их минимальных размеров при прежних значениях H_c . Поскольку в металлических пленках отсутствует немагнитная связывающая среда, то металлизированный рабочий слой носителя может иметь меньшую толщину. Поэтому в пленках можно реализовать перемагниченные участки меньшего размера, а, следовательно, обеспечить большую информационную емкость записи. После записи информации на магнитном

носителе остаются участки, обладающие разным магнитным состоянием. При двоичном кодировании принято обозначать одно состояние цифрой 0, а другое – цифрой 1. Цифры 0 и 1 и соответствующие им участки носителя называются битами.

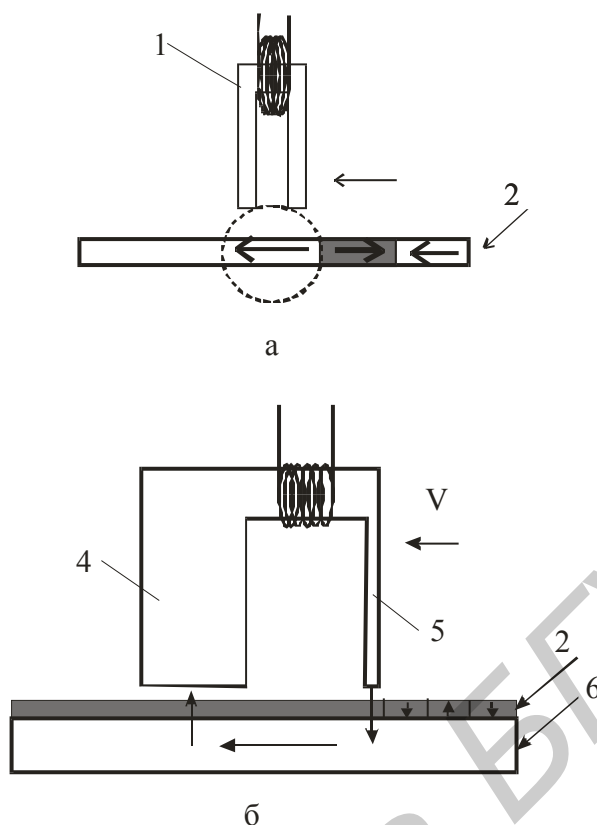
На данный момент метод параллельной записи является самой распространенной технологией записи информации на жестких магнитных дисках. Биты информации записываются с помощью маленькой головки, которая, проходя над поверхностью вращающегося диска, намагничивает миллиарды горизонтальных дискретных областей — доменов. Каждая из этих областей является логическим нулём или единицей, в зависимости от намагниченности.

Максимально достижимая при использовании данного метода плотность записи оценивается в 150 Гбит/дюйм² (23Гбит/см²). В ближайшем будущем ожидается постепенное вытеснение данного метода методом перпендикулярной записи.

Метод перпендикулярной записи — это технология, при которой биты информации сохраняются в вертикальных доменах [7,8]. Это позволяет использовать более сильные магнитные поля и снизить площадь материала, необходимую для записи 1 бита. Плотность записи у современных образцов — 100—150 Гбит/дюйм² (15-23 Гбит/см²), в дальнейшем планируется довести плотность записи до 400—500 Гбит/дюйм² (60—75Гбит/см²). Жесткие диски с перпендикулярной записью доступны на рынке с 2005 года.

Продольный и перпендикулярный типы записи отличаются ориентацией зерен среды. В случае параллельной записи намагниченность зерен находится в плоскости магнитной среды (рисунок 2) [6]. Если используются перпендикулярная головка и среда, то зерна среды ориентируются вглубь среды и их намагниченность определяется, ориентацией «вверх» или «вниз».

Из рисунка 2 видно, что для изменения направления намагничивания среды требуется относительно незначительная модификация базовых принципов магнитной записи. Однако такая модификация потребует изменения почти всех составляющих конструкции дисководов, а именно, записывающей головки, магнитной среды и канала детектирования.



1- записывающая магнитная головка; 2- записывающий слой; 3- главный полюс; 4- противоположный полюс; 5- подслой из магнитомягкого материала

Рисунок 2 – Направление намагниченности доменов магнитной среды при продольной записи (а), перпендикулярной записи (б) [6]

Обе системы записи информации изначально развивались одновременно. Затем экономически было обосновано использование продольного (параллельного) механизма записи информации. Ситуация изменилась несколько лет назад (примерно около 2000 года), когда стало ясно, что потенциал продольной записывающей среды практически исчерпал себя из-за суперпарамагнитного ограничения. Чтобы добиться более высокой плотности записи, необходимо было свести к минимуму шум среды. Стандартный подход был найден в уменьшении размера зерна среды. Однако, меньший размер зерна (менее 7-9 нм) обуславливает нестабильности из-за тепловых флуктуаций. Энергетический барьер изолированного магнитного зерна определяется отношением $K_u V / kT$, где K_u - постоянная анизотропии, V - объем зерна, k – постоянная Больцмана, T – температура. Единственный способ

сохранить термостабильность – это использование среды с более высокой анизотропией. Однако такая среда обладает высокой коэрцитивной силой и ее невозможно использовать для записи с помощью современных записывающих головок из-за ограничений набора материалов для записывающей головки.

Зерна продольной среды ориентированы в плоскости тонкой магнитной пленки и их диаметр определяет толщину записывающего слоя и объем зерна. Зерна перпендикулярной магнитной среды растут в вертикальном направлении. Поэтому они могут иметь в плоскости подложки маленький диаметр D и большой объем, образуя цилиндрические столбики (рисунок 3). Отношение диаметра в плоскости D к высоте зерна t может быть около 5:1, что предположительно обуславливает низкий шум среды и высокую термостабильность.

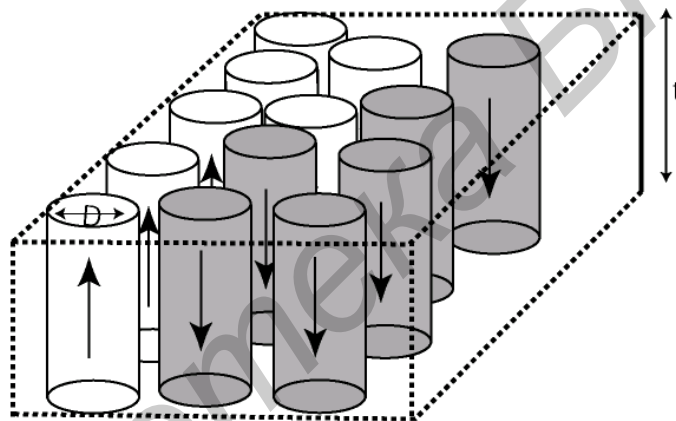


Рисунок 3 – Схематическое изображение магнитной записывающей среды для перпендикулярного типа записи

Такая перпендикулярная магнитная среда по прогнозам обеспечит примерно 5-кратное увеличение концентрации зерна в сравнении с продольной [9].

С развитием технологии стало ясно, что термостабильность зерен лишь одно из преимуществ, однако существует множество других, менее очевидных преимуществ перпендикулярной схемы записи. Среди таких преимуществ:

- 1) более высокая термостабильность может быть достигнута с помощью маленького диаметра зерна с цилиндрической конфигурацией;
- 2) головка с вертикальным полюсом в записывающей среде с магнитомягким подслоем может удваивать поле продольной записывающей головки. Это позволяет

использовать среды с более высокой коэрцитивностью, еще больше уменьшая размер зерна и сохраняя термостабильность среды.

3) амплитуда считывающего сигнала для перпендикулярной среды с магнитомягким подслоем больше в сравнении с эквивалентной продольной средой, что улучшает отношение сигнал/шум.

4) зерна перпендикулярной среды строго ориентированы. Это обеспечивает более слабый шум и более резкий переход записи. Высокая степень ориентации перпендикулярной среды также улучшает обходную запись и краевой шум.

5) размагничивающее поле в перпендикулярной среде в области перехода мало. Это позволяет осуществлять запись более узких магнитных переходов и улучшает термостабильность данных с высокой плотностью (это противоположно продольной среде). Кроме того, сдвиги нелинейного перехода в перпендикулярной среде менее критичны в сравнении с продольной записью.

б) края дорожки в перпендикулярной среде лучше очерчены и создают меньший шум благодаря конфигурации головки с вертикальным полюсом. Резкие края дорожки обеспечивают более высокую плотность записи и меньшее аспектное отношение бита.

Таким образом, возникает необходимость разработки конструкции и технологии формирования перпендикулярной магнитной среды и электродных систем управления такой средой. Однако до последнего времени основные исследования проводились в области формирования тонкопленочных магнитных сред. Структурированные среды (также называемые дискретными средами или квантовым диском) стали одной из наиболее широко обсуждаемых возможностей увеличения плотности записи информации [10-12]. Развитие нанотехнологии предлагает новые методы формирования структурированных сред, которые позволяют увеличить плотность записи до 10 Тбит/дюйм².

1.2 Разновидности магнитных сред записи и хранения информации

Формирование тонкопленочной магнитной среды основано на использовании сферических частиц, расположенных в плоскости подложки. В противоположность

сферическим частицам наностолбики или нанонити обладают дополнительными степенями свободы, связанными с присущей им анизотропией формы, а также их способностью внедрять вдоль своей длины различные компоненты. Введение многочисленных сегментов вдоль длины нанонити может вызвать возникновение еще большей степени свободы, обусловленной формой каждого из сегментов и связью между слоями (рисунок 4) [11].

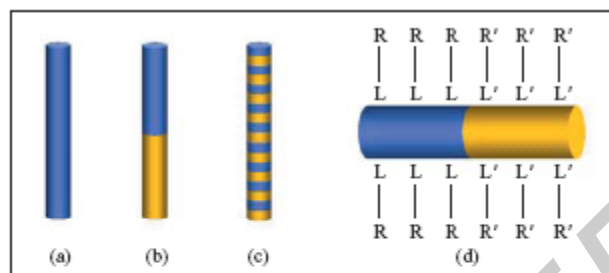


Рисунок 4 – Схематическое изображение анизотропии формы односегментной нанонити (а), двухсегментной нанонити (б) с сегментным аспектным отношением >1 , функционализация двухкомпонентной нанонити для которой L и L' обозначают лиганды, которые селективно связывают два компонента, а R и R' обозначают пространственно разделенные функциональные группы (в)

Для магнитной записи необходимо, чтобы материал был ферромагнитным с высокой намагниченностью в состоянии насыщения, а также с высокой коэрцитивной силой. Как одно-, так и многосегментные магнитные нанонити представляют интерес с точки зрения возникающих полей, поскольку такие магнитные свойства, как ориентация оси легкого намагничивания, температура Кюри, коэрцитивная сила, поле насыщения, намагниченность в состоянии насыщения и остаточная намагниченность могут корректироваться путем варьирования диаметра, состава и толщины слоев в многосегментной нити FM/NM (FM – ферромагнетик, NM – немагнитный материал).

Существует два основных метода формирования наноструктурированной среды [13]. Первый подход заключается в формировании рисунка на подложке с помощью электронно- или ионно-лучевой литографии, за которым следует осаждение магнитного слоя. Недостатком этих методов является их высокая

стоимость и большие затраты времени при формировании рисунка на большой площади. Разработаны методы оптической интерференции и наноимпринт-литографии, которые позволяют решить эти проблемы. Основными преимуществами метода наноимпринт-литографии являются: 1) не требуется никакого химического или реактивного ионного травления металлического магнитного слоя; 2) отсутствие возможного повреждения магнитного материала, связанного с процессом ионного травления; 3) высокий выход готовых структур. Недостатком является то, что магнитный материал осаждается также в формируемые канавки или на боковые стенки островков, а также на их верхнюю поверхность.

Второй подход заключается в том, что сначала на плоскую подложку осаждают тонкую пленку магнитного материала с высокой коэрцитивной силой, а затем в этом слое осуществляют формирование рисунка в виде дискретных магнитных островков-битов методом ионно-лучевого травления или фрезерования сфокусированным пучком ионов. Основное преимущество этого метода в том, что наличие магнитного материала между соседними битами сведено к минимуму, что уменьшает взаимодействие магнитных сигналов. Однако, этот метод имеет низкий выход из-за малой скорости процесса травления магнитного материала с возможным повторным его осаждением при травлении. Кроме того, магнитный материал может легко повреждаться при ионной бомбардировке во время травления металла.

Находит применение двухступенчатый процесс с использованием полиметилметакрилата (ПММА) для формирования равномерно расположенных треков с последующим осаждением в них магнитного материала, затем производится планаризация с образованием планарной записывающей среды.

Новым подходом является использование наноструктурированной (пористой) заготовки-матрицы (темплата) для осаждения магнитного материала. Во многих случаях в качестве таких заготовок-матриц используют различные пористые материалы, размер пор которых находится в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, в результате химической реакции получать частицы искомого материала, размер и форма которых будут повторять

конфигурацию пор матрицы, а их стенки предотвратят агрегацию частиц и обеспечат защиту от воздействий внешней среды. Этот подход позволяет синтезировать наночастицы самых различных химических соединений: металлов и сплавов, оксидов и халькогенидов.

Важнейшими преимуществами метода являются:

- возможность варьирования размера пор (1-200 нм);
- однородность распределения пор по размеру;
- упорядоченное расположение пор;
- анизотропия формируемых систем;
- изолированность каналов-пор;
- решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц.

Среди используемых материалов в качестве заготовок-матриц следует отметить **мезопористый диоксид кремния** [12]. Матрица мезопористого диоксида кремния обладает упорядоченной гексагональной структурой ячеек с открытыми цилиндрическими порами, диаметр которых можно варьировать от 2 до 50 нм и является одной из наиболее перспективных для получения одномерных наночастиц. Мезопористый диоксид кремния с диаметром пор от 2,1 до 3,7 нм был использован для получения нанонитей железа, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Для сферических же частиц железа критичным является диаметр 5 нм. Для частиц меньшего размера происходит переход из ферро- в парамагнитное состояние. Однако если наночастицы имеют нитевидную форму и закреплены в системе упорядоченных пор (система перпендикулярной записи информации), происходит фиксация магнитного момента вдоль длинной оси нанонити и магнитноупорядоченное состояние может сохраняться.

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), полученный анодным окислением алюминия, уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать основные параметры микроструктуры: расстояние между центрами соседних пор зависит от типа электролита и напряжения анодирования, протяженность пор (толщина слоя) зависит от времени

аноодирования, а диаметр пор можно увеличивать путем дополнительного порорасширения травлением (рисунок 5) [13, 14, 15]. Одним из методов получения магнитных нанокомпозитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в поры магнитных металлов, например, никеля. При этом, в отличие от пленок мезопористого диоксида кремния, магнитные наночастицы располагаются в матрице не параллельно, а перпендикулярно поверхности подложки. Таким образом, становится возможным контролировать количество осажденного металла, варьировать длину получаемых нитей и столбиков, а также их ориентацию относительно подложки.

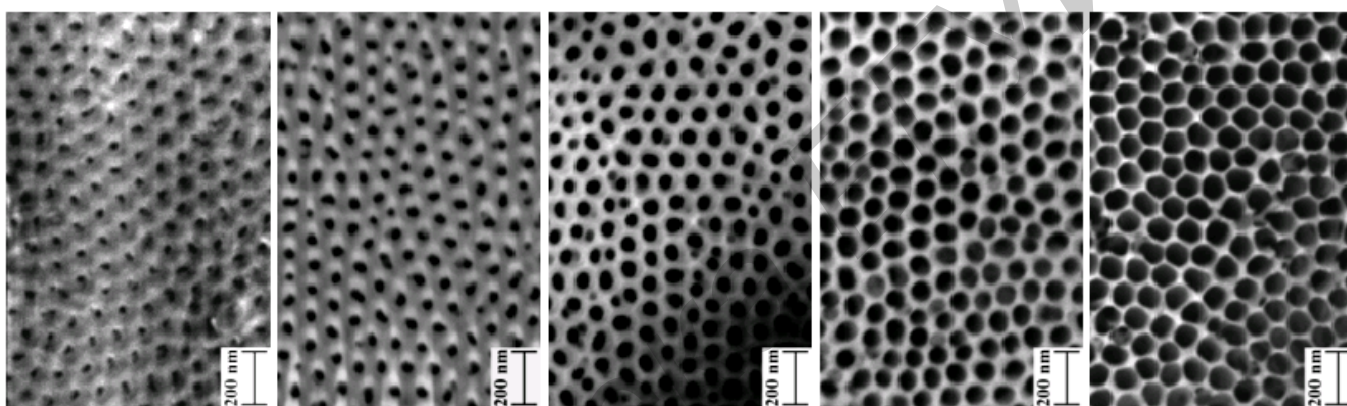


Рисунок 5 - Вид «сверху» пленки пористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор

Метод отличается низкой стоимостью, высокой скоростью изготовления больших матриц идентичных магнитных материалов с очень высоким аспектным отношением (длина, деленная на диаметр), что невозможно реализовать методами стандартной литографии. Нити в анодном оксиде алюминия полностью параллельны между собой и перпендикулярны поверхности мембраны и имеют практически постоянный диаметр по всей длине.

Еще одним материалом являются **поликарбонатные мембраны** с предварительно вытравленными треками. Недостатком метода является неоднородность формируемого рисунка по длине треков.

В настоящее время разработки, связанные со структурированными носителями, ведут две лидирующие компании-производителя — Hitachi Global Storage Technologies (HGST) (Япония) и Seagate (США). Причем первая из них возлагает на

данный метод большие надежды. Согласно информации HGST, появление коммерческих структурированных носителей должно произойти в 2011 году, а предел их теоретической плотности может достигнуть отметки несколько Тбит/дюйм² [16]. Если же разработчикам удастся придумать материалы с однозеренными «островками», то возможны и вовсе фантастические результаты — с плотностью до нескольких десятков и даже сотен терабит. Еще одно перспективное направление – использование материалов, частицы в которых выстроены в битовый массив (Bit Patterned Media). В результате бит информации хранится в одной ячейке-домене, а не в массиве из 70-100 доменов.

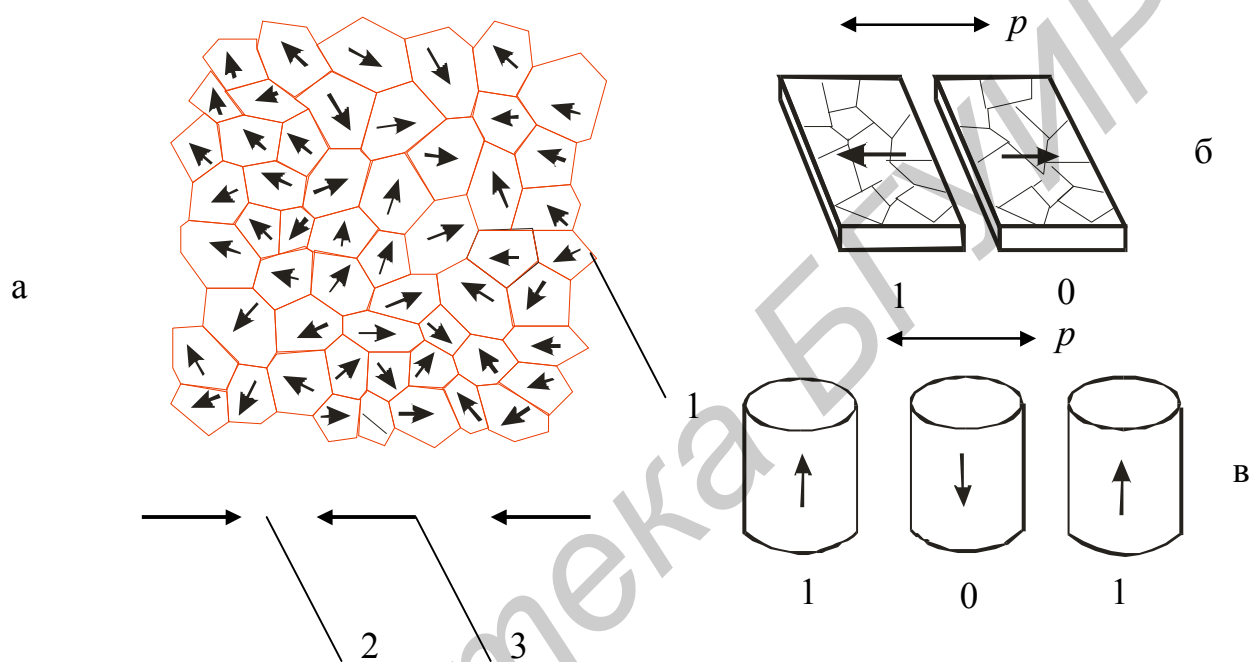
Поиск самоорганизующихся магнитных материалов (SOMA, Self-Ordered Magnetic Array) – весьма перспективное направление [17]. Уже несколько лет специалисты Seagate указывают на особенности сплава FePt, осаждаемого выпариванием из гексанового растворителя. Полученный материал имеет идеально ровную ячеистую структуру. Размер одной ячейки может достигать 2,4 нм. Если учесть, что каждый домен обладает высокой стабильностью, можно говорить о допустимой плотности записи на уровне 40-50 Тбит/дюйм²!

1.3 Тонкопленочные среды

Магнитные среды современных жестких дисков включают стеклянную подложку или подложку из алюминиевого сплава, покрытую NiP, на которую последовательно методом распыления наносится стопка из тонких пленок [18]. Эта стопка состоит из одного или нескольких подслоев или затравочных пленок, магнитной пленки и верхнего защитного покрытия. Магнитная пленка представляет собой поликристаллический сплав Co, Cr и Pt с такими добавками, как В или Та и наносится методом распыления при повышенных температурах, что обеспечивает *сегрегацию немагнитных элементов по границам зерен*, и обуславливает ослабление обменного взаимодействия между зернами магнитного материала. При этом каждое зерно пленки диаметром примерно 10 нм ведет себя подобно однодоменной частице с осью легкого намагничивания параллельной *c*-оси Co, которая в продольных средах как правило параллельна плоскости пленки. Во время записи маленькие

области пленки (битовые ячейки) намагничиваются либо параллельно, либо антипараллельно направлению дорожки, именно эти краевые поля переходов намагниченности между отдельными участками детектируются головкой при повторной записи. Тонкопленочная среда представлена схематически на рисунке 6,а.

Биты изображаются переходами между противоположно намагниченными областями. Каждая битовая ячейка содержит десятки или сотни зерен.



1- зерно; 2- суммарная намагниченность пленки; 3- изменение направления намагниченности

Рисунок 6 - Схематическое изображение (а) традиционной тонкопленочной среды, включающей однодоменные зерна с обменным взаимодействием. (в) Структурированная среда с намагниченностью в плоскости подложки. Однодоменные биты формируются литографически с периодом p . Они могут быть поликристаллическими (обозначены пунктирными линиями) с обменным взаимодействием или монокристаллическими. (с) Структурированная среда с перпендикулярной намагниченностью. Показан двоичный код 1 и 0 [18].

В средах с высокой плотностью записи информации каждая битовая ячейка содержит порядка 100 зерен. Важной характеристикой записывающей среды является отношение сигнал/шум (SNR) в области границы раздела двух областей намагниченности [18]. Источником шума являются нерегулярности или разрывы такой границы. В свою очередь и SNR, и минимальная ширина перехода от одного

направления намагниченности к другому зависят от размера зерна среды. По мере того, как растет линейная битовая плотность записи записывающей дорожки, размер зерна должен уменьшаться для поддержания приемлемого значения SNR. Однако зерна начинают проявлять *термическую нестабильность*, когда отношение термической энергии kT (k – постоянная Больцмана, T – температура) к магнитной энергии KV (K – магнитная анизотропия и V – объем зерна) превышает определенное значение. Для изолированных зерен критерий стабильности $KV/kT > 40$ и сохраняется в широком диапазоне времени, например, в течение 10 лет, но на жестком диске наличие размагничивающих полей в области переходов понижает энергию для изменения направления намагниченности, что требует повышения значения критерия стабильности. Критерий стабильности зависит от характера распределения размера зерен, межзеренной связи, намагниченности в состоянии насыщения и других свойств магнитной среды. Чтобы повысить термостабильность магнитной среды, можно использовать пленки с более высокими значениями коэффициента магнитной анизотропии K , но увеличение K ограничивается необходимостью обеспечения для записывающей головки приемлемого значения поля для осуществления записи в этой среде. Максимальное записывающее поле составляет порядка 400 кА/м, что требует минимального диаметра зерна приблизительно 11-12 нм, чтобы обеспечить термостабильность в продольной среде на основе CoCrPt [18]. Это не намного меньше, чем в случае зерен, используемых в обычных средах. Для дальнейшего увеличения плотности записи на единицу площади потребуется улучшение однородности микроструктуры, аспектного отношения бита и скорости обработки сигнала. Однако очевидно, что будет необходим существенно отличный подход, чтобы выйти за пределы плотности записи 15 Гбит/см².

1.4 Структурированные среды

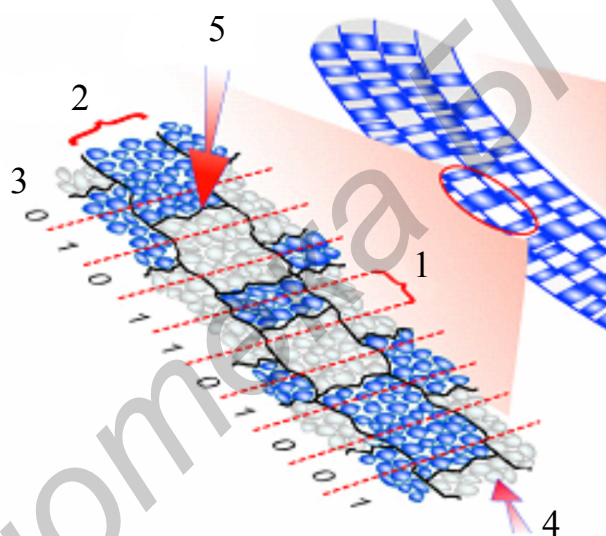
Структурированная среда, показанная на рисунке 7,с, состоит из регулярной матрицы магнитных элементов, каждый из которых имеет одноосевую магнитную анизотропию. Ось легкого намагничивания может быть ориентирована параллельно

или перпендикулярно подложке. Каждый элемент хранит один бит информации, в зависимости от своего состояния намагничивания, например вектор намагниченности, направленный вверх, будет соответствовать 1, а направленный вниз – 0. В отличие от тонкопленочной среды зерна внутри каждого структурированного элемента связаны так, что весь элемент ведет себя как единый магнитный домен. Среда внедряется в систему записи и считывания данных, например, в систему с вращающимся диском и сверхузкой записывающей головкой или систему с матрицей сканирующих зондов для адресации элементов. Для жизнеспособной системы со структурированными средами необходима значительно более высокая плотность записи, чем можно достичь для традиционных накопителей на жестких магнитных дисках. Существует уверенность, что с помощью накопителей на жестких магнитных дисках с использованием продольных магнитных сред можно достичь плотности записи 15 Гбит/см^2 и более. Такая плотность записи подразумевает периодичность 50 нм и менее, например для элементов с диаметром 25 нм и расстоянием 25 нм. 50-нм период соответствует плотности 40 Гчастиц/см^2 .

Главным преимуществом такой схемы, прежде всего, является то, что устраняется шум перехода, поскольку биты теперь формируются посредством физической локализации элементов, а не границами между противоположно намагниченными областями тонкой пленки. Во-вторых, очень высокие плотности записи данных можно получить благодаря критерию стабильности, в данном случае относящемуся к объему и анизотропии всего магнитного элемента, а не индивидуальных зерен, из которых он состоит. Элементы поэтому могут иметь размер всего лишь в несколько нанометров, что подразумевает плотности, превышающие 150 Гбит/см^2 . Изготовление матриц с большой площадью и с размером элементов на субуровне 50 нм потребуют использования современной литографии или техники точной самосборки, а адресация матрицы потребует прецизионной подачи и детектирования магнитных полей в очень маленьком масштабе. В частности, при записи прикладываемое поле должно синхронизироваться с физическим расположением элементов. Это отличается от

записи на жесткий диск, на котором расположение битов определяется расположением головки в момент, когда прикладывается записывающее поле. Большинство исследований по структурированным средам было сосредоточено на формировании и описании их характеристик, в настоящее время уделяется существенное внимание и механизмам считывания/записи, а также вопросам интеграции структурированных сред в современные системы записи и хранения информации.

Структурированные магнитные среды можно классифицировать следующим образом. Это традиционная (рисунок 7), битовая среда (рисунок 8) и среда с набором сканируемых дорожек (треков) (рисунок 9).

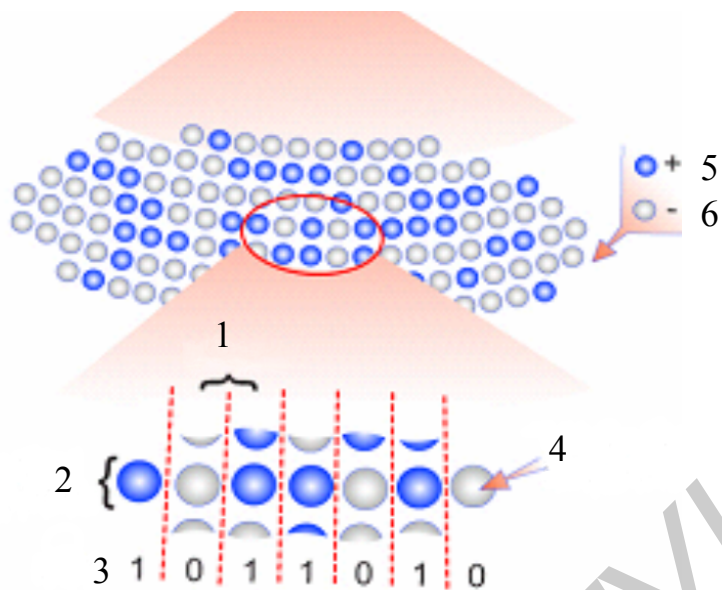


1- битовая ячейка; 2- дорожки записи данных; 3- записанные данные; 4- зерна; 5- магнитный переход

Рисунок 7 – Традиционная магнитная среда

Основные свойства традиционной магнитной среды:

- сплошной гранулированный записывающий слой;
- наличие множества зерен на один бит;
- границы между битами определяются зернами;
- термостабильной единицей является одно зерно.

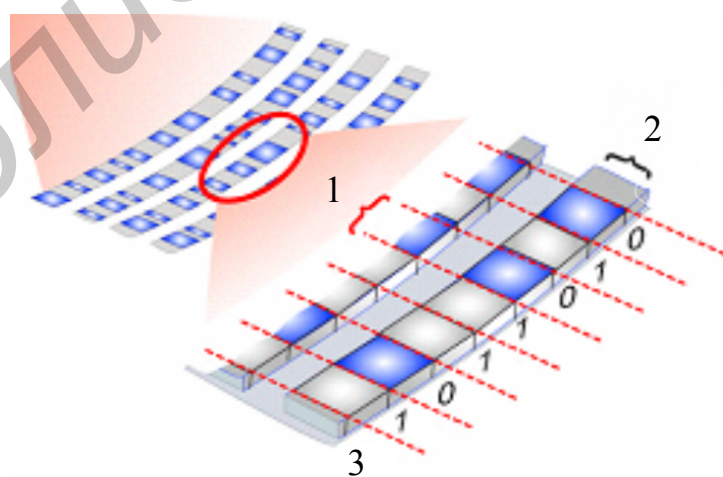


1- битовая ячейка; 2- дорожки записи данных; 3- записанные данные; 4- однодоменный магнитный островок; 5- состояние намагниченности; 6- отсутствие намагниченности

Рисунок 8 – Битовая структурированная среда

Основные преимущества битовой среды:

- гранулированная среда с высоким обменным взаимодействием;
- множество зерен на островок, но каждый островок представляет собой однодоменную частицу;
- расположение битов определяются с помощью литографии;
- термостабильной ячейкой является единичный островок.



1- битовая ячейка; 2- дорожки записи данных; 3- записанные данные

Рисунок 9 – Среда с дискретными дорожками(треками)

Основные свойства среды с дискретными дорожками:

- традиционная среда с рисунком дорожек;
- множество зерен на один бит;
- исключает шум на краю дорожки и увеличивает допуски на тепловое магнитосопротивление;
- термостабильной ячейкой является единичное зерно

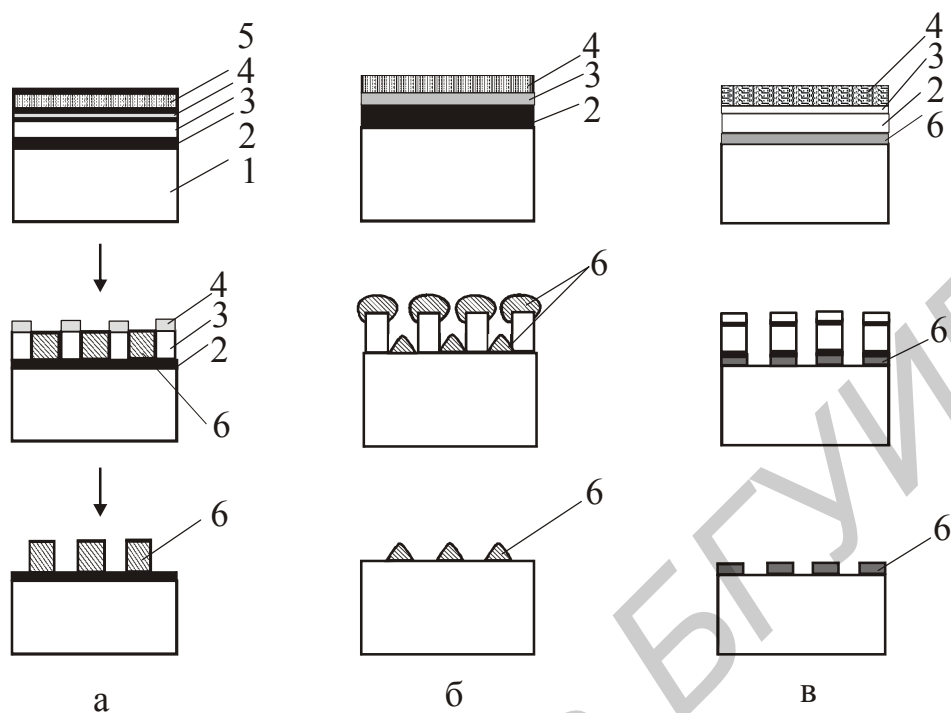
1.5 Способы формирования структурированных сред

1.5.1 Методы литографии

Для получения прототипов наноструктур традиционно используются методы нанолитографии, включая электронно-лучевую, РГ-, импринтинговую (литография с использованием штампа) и интерференционную литографии, связанные с осаждением магнитных материалов и процессами переноса изображения. Имеется большое количество публикаций с использованием различных методов литографии.

Затем полученный рисунок можно перенести на магнитный материал с помощью аддитивного или субтрактивного процессов. После формирования рисунка одним из методов литографии сначала осаждается магнитный материал, например, методом электроосаждения сквозь поры в изготовленной с помощью литографии темплате или методом вакуумного испарения материала поверх темплаты, за которым следует обратная литография с удалением темплаты (рисунок 10). При субтрактивном процессе сначала осаждается магнитный материал, который затем травится по литографически сформированной маске с образованием желаемого рисунка. Для формирования магнитных матриц использовали различные комбинации процессов литографии и способов переноса рисунка. Электроосаждение, испарение, за которым следует обратная литография, были самыми широко используемыми методами формирования матриц магнитных частиц. Электрохимическое осаждение хорошо подходит для формирования частиц с высоким аспектным отношением, при этом высота ограничивается только толщиной темплаты. Электрохимическому осаждению подвергались такие сплавы Ni, Co, как

NiFe, NiCo, и CoPt; многослойные системы Ni/Cu; и гранулированные сплавы Co-Cu [18].



1- подложка; 2- подслой осажденного металла; 3- антиотражающее покрытие; 4- маска для травления; 5- резист; 6- магнитный материал, осажденный электрохимическим осаждением

Рисунок 10 - Стадии изготовления структурированных сред с помощью литографии. (а) формирование темплаты с отверстиями, затем электрохимически осаждается магнитный материал. (б) формирование темплаты, затем магнитный материал осаждается на темплату испарением; темплата растворяется и оставляет матрицу пластинчатых частиц. (в) осаждение магнитного материала, формирование на поверхности пленки темплаты точек, которые выступают в качестве маски при травлении, удаление лишних участков пленки. Эти методы показаны с использованием трехслойного резиста [(резист/маска для травления/антиотражающее покрытие (ARC))], чтобы оптимизировать рисунок для переноса [18]

Электронно-лучевая литография – самый распространенный метод формирования рисунка для изготовления малых структур с размерами 15 нм и более. Электронный луч используется для записи рисунка в слое резиста из полиметилметакрилата, затем производится его проявление с получением темплаты. Поскольку процесс записи является серийным методом он не подходит для формирования образцов с большой площадью, но широко используется для создания рисунка на относительно малой площади (субмиллиметрового) с мелкими

элементами. ЭЛЛ является весьма подходящей для формирования рисунка произвольной геометрии, однако ее производительность ограничена.

В РГ-литографии тонкая мембранная маска размещается вблизи подложки, покрытой резистом, и облучается мягкими РГ-лучами с длиной волны 1-10 нм. В последние несколько лет этот процесс быстро совершенствовался [19]. С помощью метода испарения и обратной литографии были изготовлены наноточки с размером 10 нм и периодом 40 нм, а также методом электроосаждения были получены столбики никеля с диаметром 70 нм [19]. Заготовку можно использовать многократно, при этом срок ее службы ограничивается износом или загрязнением. И в наноимпринтинговой, и в РГ-литографии сначала на заготовке или маске формируется рисунок с использованием

Интерференционная литография, с меньшим количеством масок, является идеальной для получения рисунка периодических структур на большой площади. Результирующий рисунок решетки определяет матрицу отверстий или точек в резисте и образует темплату для осаждения или травления магнитного материала [18]. Перенос изображения в значительной степени улучшается при использовании трехслойной стопки резиста в качестве маски, а также антиотражающего покрытия, через который рисунок переносится с формированием темплаты.

Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, а также ограничения. Кроме того, традиционные методы требуют использования дорогостоящего оборудования, что делает технологию формирования структурированной среды неэффективной. Поиск новых методов открыл возможности методов самосборки, в которых магнитные частицы синтезируются химически и собираются в виде плотноупакованного монослоя на поверхности подложки. Исследования в этой области все еще находятся на начальной стадии, и не существует однозначного мнения относительно оптимального размера частиц, геометрии матриц, а также магнитных свойств наноструктурированных материалов, и, таким образом, не установлен предпочтительный технологический маршрут их формирования. Однако, ясно, что нужна любая коммерческая структурированная среда, которая бы включала матрицу магнитных элементов с шагом менее 50 нм,

возможно, включающая вспомогательные рисунки, сформированные на больших площадях (несколько квадратных см и более) при низкой стоимости их формирования.

1.5.2 Метод темплат

Для изготовления матриц магнитных частиц с использованием самоорганизованных заготовок-матриц (темплат) было разработано несколько методов. Метод темплат заключается в формировании заготовки-матрицы с упорядоченной структурой, период которой может быть гораздо меньше достижимого с помощью литографии. Темплата используется в качестве маски для травления магнитного материала или в качестве заготовки-матрицы для осаждения магнитного материала.

Одной из наиболее популярных жестких заготовок является анодный оксид алюминия (АОА), который формируют двухступенчатым анодированием. По этой теме имеется большое количество публикаций. Как правило, в качестве исходной подложки используется отмытая и электрополированная пластина алюминия, которая анодируется в растворе на основе щавелевой кислоты в течение нескольких часов. После удаления слоя оксида в смеси хромовой и фосфорной кислот производится второе анодирование в том же электролите. Получаемая в результате мембрана содержит цилиндрические поры с однородным диаметром в диапазоне 10-200 нм, который можно с большой точностью изменять путем изменения параметров процесса анодирования (рисунок 9). О диаметрах пор 11 нм и периодах 40 нм и более с хорошей плотноупакованной структурой на площади свыше 100 мкм² сообщалось в работах [21-23]. Этот метод хорошо подходит для формирования матриц длинных нанонитей с длиной в несколько микрометров и более, хотя трудно контролировать протяженность распределения и коротких столбиков, осаждаемых в темплате оксида алюминия [24].

Таблица 1 – Наиболее распространенные режимы формирования самоорганизованных пористых пленок анодного оксида алюминия

Электролит	Напряжение анодирования, В	Межпоровое расстояние, нм	Концентрация пор, на см ²
H ₂ SO ₄	25	63	~10 ¹¹
C ₂ H ₂ O ₄	40	105	~10 ¹⁰
H ₃ PO ₄	195	500	~10 ⁹

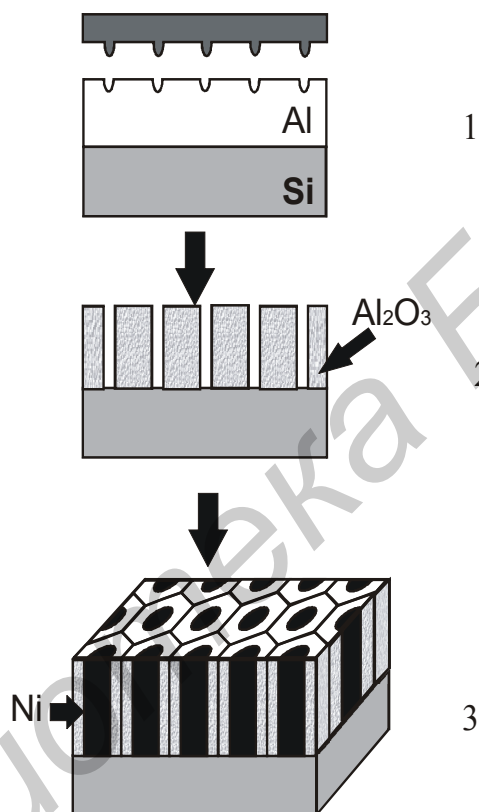
Двухступенчатый метод формирования регулярной пористой матрицы имеет свои недостатки, поскольку все еще имеются нерегулярности и дефекты. Чтобы получить идеально упорядоченные пленки поверхность алюминия подвергается предварительному текстурированию - наноимпринтинг. Для этих целей используется несколько методов.

- 1 импринтинговая литография – перенос изображения заготовки SiC, SiN, либо промышленно изготовленной решетки;
- 2 ионно-лучевая литография с использованием рисунка резиста;
- 3 интерференционная/голографическая литография
- 4 перенос рисунка посредством литографии наносфер (использование явления самоорганизации коллоидных частиц);
- 5 перенос рисунка посредством осаждения алюминия на наноструктурированные подложки.

При формировании пористой матрицы анодного оксида методом импринтинга наиболее часто используется заготовка матрицы SiC, рисунок которой переносится на анодируемую поверхность с усилием около 5000 кГ/см². После импринтинга проводится анодирование алюминия в потенциостатическом режиме в электролите пористого анодирования, например, серной кислоте при 25 В. Период ячеек в этих условиях составлял 63 нм. Размер образцов 3x3 мм². Затем осуществляется электроосаждение Со в поры при температуре 35°С при напряжении переменного тока (50 Гц) 14 В в течение 10 минут в электролите состава: СоSO₄·7H₂O – 50г/л и Н₃ВО₃ - 20 г/л. После осаждения верхний слой Со удаляется при помощи травления ионами Аг. Концентрация цилиндров Со, полученных в данной работе

соответствует плотности записи 0.2 Тбита/дюйм². Эта цифра определяется шагом прессы для импринтинга, при дальнейшем уменьшении этого шага можно добиться большей плотности записи и хранения информации [26].

Исследования показали, что отпечаток заготовки SiC определяет место формирования пор при проведении процесса пористого анодирования. Чем более регулярной является заготовка для импринтинга, тем более регулярной формируется матрица пористого оксида алюминия (рисунок 11).



1- импринтинг; 2- анодирование; 3- электроосаждение металла

Рисунок 11 - Схематическое изображение процесса формирования структурированной магнитной среды с использованием идеально упорядоченного анодного оксида алюминия на подложке Si

Подбором параметров анодирования можно идеально контролировать диаметр ячеек и пор, а также межпорное расстояние. Так, использование электролита на основе серной кислоты позволяет сформировать поры с минимальным диаметром менее 10 нм [27]. Каждый из перечисленных методов имеет преимущества и недостатки. На рисунке 12 представлено два примера идеально упорядоченных пленок АОА,

полученных посредством предварительного текстурирования поверхности алюминия [28].

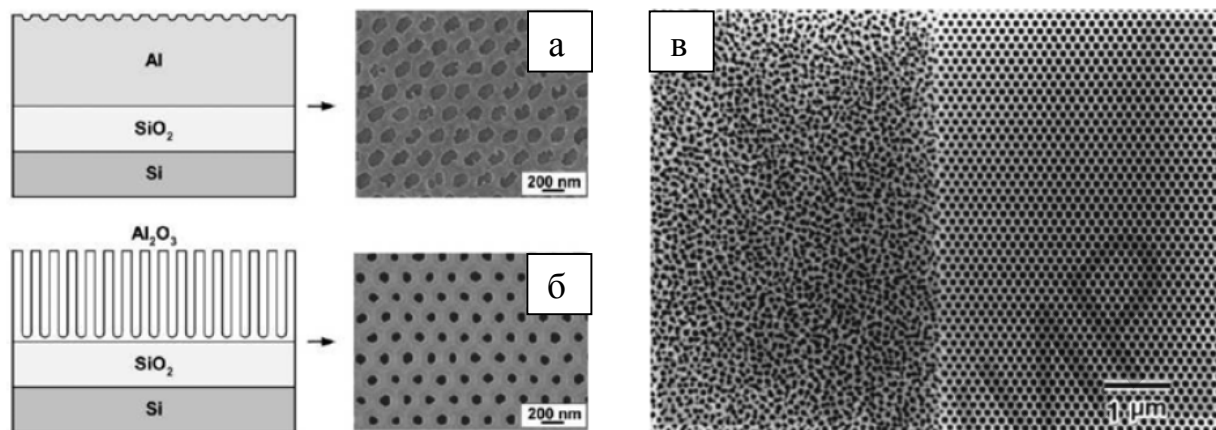
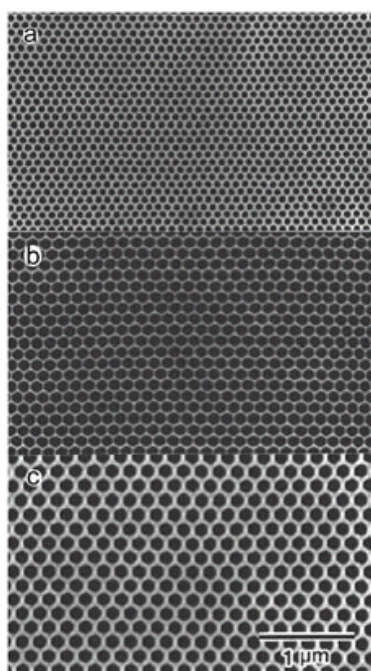


Рисунок 12 – Формирование идеально упорядоченных пленок пористого оксида алюминия с использованием процессов текстурирования с помощью лазерной интерференционной литографии (а,б) и импринтинговой литографии (в).

Таким образом, получаемые мембраны пористого оксида алюминия отличаются рядом особенностей, благодаря которым они находят широкое применение: а) контролируемый размер пор (рисунок 13); б) алюминий можно нагревать до высоких температур без деградации (порядка 1000°C); в) высокая прозрачность в видимом диапазоне оптического спектра; г) оксид алюминия обладает амфотерными свойствами и может быть легко растворен в кислотном или щелочном растворе, благодаря чему можно получать чистые одномерные матрицы наноструктур; д) мембраны коммерчески доступны и относительно недороги [29].



1.5.2.1 Осаждение магнитного материала в свободные мембраны

Для преодоления упомянутых проблем существует два классических подхода [31,32]. В первом случае на поверхности алюминиевой фольги формируется достаточно толстая пленка Al, а затем освобождается, чтобы получить свободную мембрану со сквозными порами при использовании последовательно химического травления неокисленного алюминия (рисунок 14,а) и барьерного слоя оксида алюминия (рисунок 14,в). Осаждение тонкой пленки металла на одну из поверхностей мембраны (рисунок 14,с) завершает процесс получения желаемой конфигурации образца для электрохимического осаждения. Электроосаждение магнитных нанонитей можно осуществлять с помощью двух- или трехэлектродной системы на постоянном токе (рисунок 14,д). Нанонити растут от дна к поверхности мембраны. Таким образом, длину нанонитей можно контролировать изменяя длительность осаждения или более точно плотность заряда. Процесс подчиняется уравнению Фарадея, которое учитывает параметры температуры, а также эффективность заполнения.

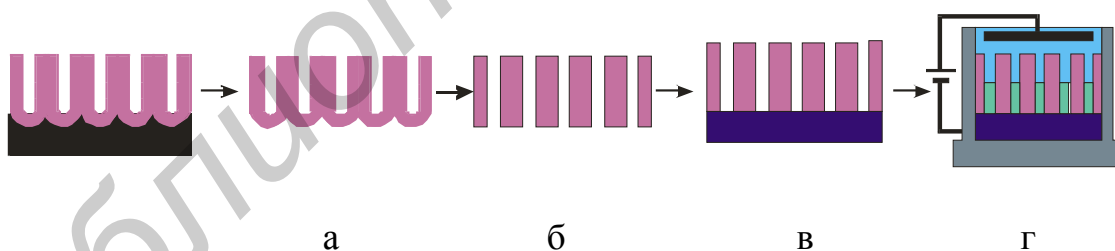


Рисунок 14 – Осаждение магнитных нанонитей в свободную мембрану путем растворения неокисленного алюминия (а), удаления барьерного слоя (б), формирования электродов (в) и осаждения магнитного материала при постоянном токе (г).

При использовании свободных мембран АОА можно существенно расширить диаметр пор химическим травлением, что обеспечивает более гибкое варьирование диаметра нанонитей и их физических свойств. Мембраны выдерживают термообработку до 400С, после чего кристаллизуются и разрушаются. Кроме того,

поскольку трудно получить толстые свободные пленки АОА с маленьким диаметром пор, этот метод не подходит для синтеза нанонитей с диаметром < 20 нм.

1.5.2.2 Осаждение нанонитей на заготовки подложка анодного оксида алюминия/Al

Во втором случае [33] слой АОА остается на Al подложке, в то время как барьерный слой утоньшается, а затем разрывается (рисунок 15,а) с использованием метода понижения напряжения и/или последующего химического травления для обеспечения токоподвода к нижнему электроду. Тем не менее, поскольку барьерный слой исключить полностью не удастся (чтобы сохранить при этом целостность пары АОА/Al) электропроводность остается ограниченной и поэтому необходимо использовать осаждение не на постоянном токе, а на переменном (рисунок 15,в) при напряжении $\sim 10-25$ В и высокой частоте.

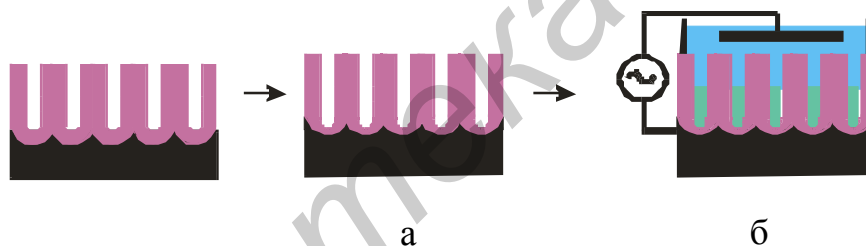


Рисунок 15 – Формирование магнитных нанонитей при использовании темплаты подложка АОА/Al при утонении барьерного слоя (а) и осаждении на переменном токе (б)

Преимуществом данного метода является то, что можно использовать как толстые, так и тонкие темплаты, что расширяет диапазон возможных формируемых нанонитей. Этот процесс также проще, чем в случае получения толстых мембран. Однако, синтезируемые магнитные нанонити очень часто являются пористыми и поликристаллическими и не слишком хорошо контактируют с Al электродом, что ухудшает электрические характеристики и свойства полученные таким методом нанонитей. Еще одним недостатком данного метода является то, что не удастся существенно расширить поры без отслаивания пленки АОА от подложки. Кроме того, многослойные магнитные нанонити типа сверхрешетки невозможно получить

при использовании осаждения на переменном токе. Эффективность заполнения, т.е., процент заполненных пор, существенно зависит от пространственной однородности. Однако полученные таким способом нанонити могут подвергаться термообработке до 650°C – температуры плавления алюминия.

1.5.2.3 Осаждение в заготовки типа тонкая пленка анодного оксида алюминия/металл/подложка

Поскольку пленки АОА полученные анодированием тонких (~0,5-1,0 мкм) пленок алюминия, осажденных на проводящую или покрытую проводником изолирующую подложку часто содержат уникальный мостикоподобный тонкий барьерный слой, то относительно легко вскрыть дно пор до подложки посредством непродолжительного химического травления (рисунок 16,а) [34]. Затем МНН можно вырастить традиционным электрохимическим осаждением на постоянном токе (рисунок 16,в)

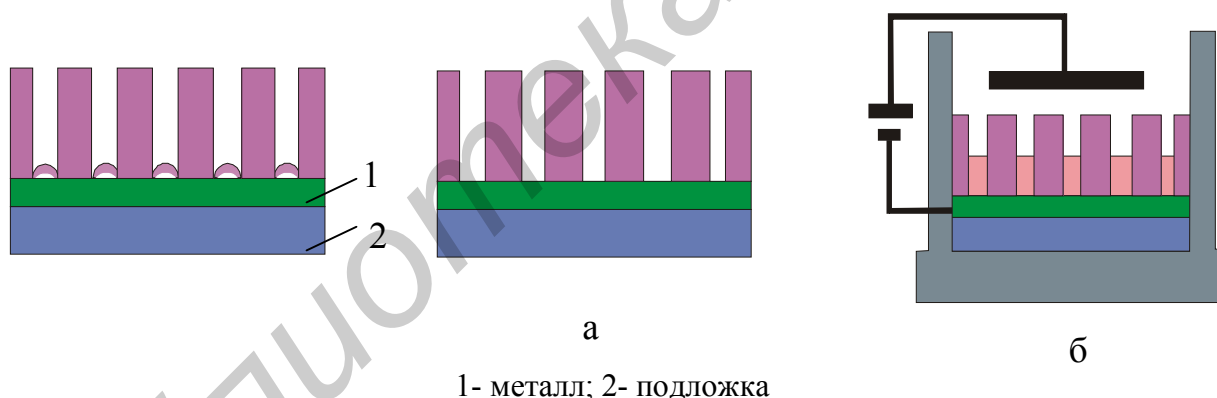


Рисунок 16 – Формирование МНН путем осаждения в пленку АОА на основании путем удаления мостикоподобного барьерного слоя (а) и электрохимического осаждения на постоянном токе (б)

Этот способ обладает рядом преимуществ, среди которых возможность термообработки вплоть до 1000°C. Одним из недостатков является использование вакуумных методов осаждения пленки алюминия, а также инертных металлических промежуточных слоев (Au, Pt), используемых для токоподвода при электроосаждении, а также таких буферных слоев, как Ti, Nb, которые улучшают адгезию и предохраняют подложку от окисления при анодировании. Кроме того, степень упорядоченности пор остается относительно плохой, даже при

использовании двухступенчатого анодирования из-за ограниченной толщины исходной пленки алюминия.

Независимо от типа осаждаемого материала процесс электроосаждения производят по следующей схеме. Сначала на одну из сторон заготовки АОА осаждается тонкий слой металла (золото, серебро и т.д.), который служит в качестве рабочего электрода в термэлектродной электрохимической ячейке. Осаждение происходит внутрь нанопор мембраны АОА, начиная со стороны осажденного металла. Конечными структурами могут быть нанонити или нанотрубки. Длину нанонитей и нанотрубок можно контролировать, изменяя продолжительность осаждения.

Помимо одномерных наноструктур однородного состава можно также формировать одномерные наноструктуры с двумя и более сегментами, а также многослойные структуры различного состава путем использования последовательного осаждения из различных по составу электролитов или из одного и того же электролита с изменением напряжения осаждения.

Самоорганизованными заготовками для получения структур различной геометрии также могут быть блок-сополимеры. Блок-сополимер состоит из цепочек двух химически обособленных несмешиваемых мономеров А и В, образующих полимер A_n-B_m . Если $n \ll m$, то полимер состоит из сфер мономера А в матрице В, тогда как, если $n \sim m$, то полимер образует слои. Период структуры увеличивается с увеличением длины полимера, например, при $n + m$. Такие полимеры используются в качестве темплат для получения плотноупакованных матриц пор или точек диаметром 20 нм в тонких пленках [18], для электроосаждения матриц нанонитей или для формирования рисунка в пленках травлением. Магнитные частицы можно также селективно вырастить внутри домена блок-сополимера с получением периодической структуры. Недостатком таких методов темплат является то, что структуры, как правило, не имеют дальний порядок, хотя имеется ближний порядок.

Метод самоорганизации позволяет синтезировать и собирать на поверхности магнитные наночастицы с образованием регулярной матрицы без использования литографии. Проблемы связаны с осуществлением контроля распределения размера

частиц с целью получения однородных свойств и хорошо упорядоченной самосборки, и даже если частицы являются однородными по размеру, тенденция магнитных частиц подвергаться агломерации может мешать разделению и самосборке. Металлические частицы также имеют тенденцию окисляться, что ухудшает магнитные свойства.

Эти методы самосборки являются обещающими для изготовления высокоупорядоченных и однородных структур, если можно контролировать дальний порядок сверхрешетки. Магнитные частицы сами обладают хорошей однородностью с микроструктурой, определяемой методами синтеза и отжига. Окончательный метод формирования рисунка среды с суб-50-нм шагом может включать самоорганизованные или темплатные структуры, вероятно в сочетании с литографией больших размеров для формирования надежных меток совмещения структуры и создания таких элементов, как системы следящих рисунков.

Разработчики компании Fujitsu (Япония) [35] применили метод структурированной магнитной среды (patterned media technology), в которой данные хранятся в виде одиночных доменов, каждый из которых хранит ровно один бит информации. Инженеры создали одномерный массив таких изолированных друг от друга участков с расстоянием между ними (шагом) всего 25 нанометров, в результате чего и была достигнута желанная плотность. Магнитная поверхность создавалась в виде упорядоченной матрицы однородных областей, которые образовывались с использованием анодированного алюминия. Для магнитной изоляции нанодоменов применяли окись алюминия, что позволяло исключить взаимовлияние их друг на друга и, соответственно, искажение информации.

1.6 Электродные системы устройств записи информации

Возможность создания электрических приборов, основанных на использовании индивидуальных молекул и нанокристаллов, функциональные особенности которых основаны на спинзависимом транспорте электронов, требует формирования металлических электродов, расстояние между которыми сравнимо с размерами самих наноструктур. Однако разрешение литографии остается на уровне 10 нм и,

следовательно, воспроизводимое создание таких электродов традиционными методами затруднено.

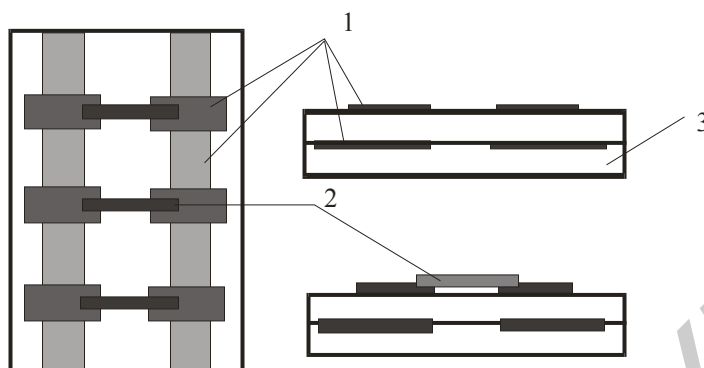
Чтобы решить эту проблему рассматривают две категории методов: одним из них является сканирующая туннельная микроскопия, а второй заключается в создании наноразмерного туннельного зазора при помощи особых технологических приемов. Среди таких технологических методов – это формирование электродной системы с использованием индивидуальных нанонитей, а также нанонитей и наночастиц, организованных в виде матриц. Использование матричной системы позволят формировать системы записи и хранения информации с высокой плотностью записи.

Так в работе [36] предложен метод, основанный на разрыве металлических нанонитей в результате электродиффузии атомов металла. Электродиффузия, обусловленная миграцией атомов в проводнике, является причиной высокой плотности тока, порождающей отказ интегральных схем. Однако, в данном случае такое негативное явление используется для контролируемого и самоограничивающего разрыва нанонитей золота. Процесс разрыва обеспечивает формирование двух металлических электродов с характерным расстоянием 1 нм. Такие электроды можно использовать для изучения механизма транспорта электронов в молекулах и нанокристаллах.

Прогресс в атомной инженерии делает возможным формирование наноконтактов, подвешенных между двумя электродами [36]. Фактически можно сжать нанокontakt до нескольких отдельных атомов. Одним из важных направлений является использование магнитных свойств наноконтактов. Наноконтакты, подвешенные между электродами, не являются строго одномерными структурами. Эксперименты по транспорту в наноконтактах Co, Pd и Pt подтвердили магнитное поведение в этих системах при комнатной температуре.

Разработка, изучение свойств и интегрирование наносистем требуют создания низкоомных электродных систем на предварительно установленных местах. В данной работе использовалась методика формирования сборки при содействии электрического поля для манипулирования диэлектрическими частицами,

подвешенными в среде между двумя электродами на расстоянии 1 и 3 мкм, сформированными на подложке SiO₂ методом литографии. В данном методе поле сборки индуцировалось при помощи утопленных электродов (рисунок 17).



1- электроды; 2- диэлектрик; 3- группированная структура

Рисунок 17 – Вид сверху и в сечении электродной структуры, используемой в экспериментах по сборке при содействии поля

Разделение заряда вдоль структуры вызывало их совмещение и сборку вдоль направления поля. Пара пассивных контактных площадок на поверхности ограничивала поле в плоскости подложки, осуществляя тем самым контроль за процессом сборки. Утопленные электроды создают переменное электрическое поле в изолированных контактных площадках

Вторым вариантом является использование электродной системы встречно-штыревой конфигурации (рисунок 18).

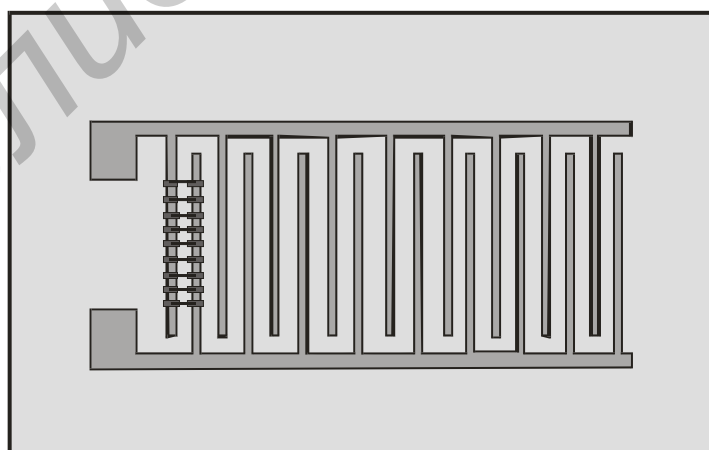


Рисунок 18 – Металлические электроды встречно-штыревой конфигурации

Для процесса совмещения ферромагнитных нанонитей требуется внешнее магнитное поле [37]. Например, нанонити Ni демонстрируют высокий уровень совместимости при усилении магнитного поля, а также изменении его направления. Расстояние между электродами должно соответствовать длине нити. Чтобы уменьшить контактное сопротивление между электродами и нанонитями, нанонити Ni состоят из сегментов, где из Pt формируются только концы. Использование сегментированных нанонитей не только обеспечивает меньшее контактное сопротивление, но также обеспечивают больше степеней свободы для регулирования магнитного взаимодействия между наноструктурами и рисунком ферромагнетика на подложке (рисунок 19).

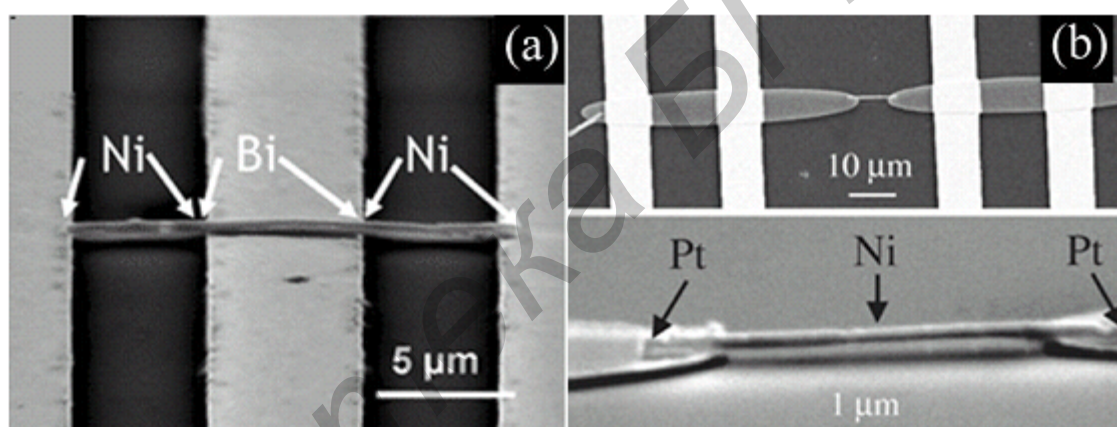
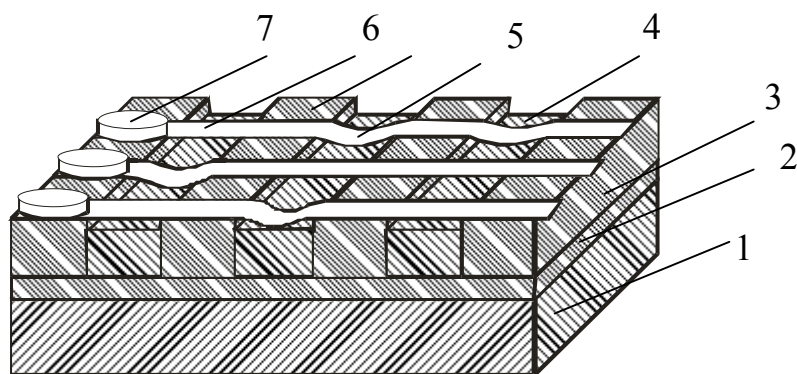


Рисунок 19 – Примеры магнитных сборок. (а) Совмещение сегментированных нанонитей Ni/Bi/Ni на Ni электродах. (б) сегментированная нанонить Pt/Ni/Pt, размещенная на Ni электродах.

Совершенно новым направлением является использование технологии формирования электродных систем для элементов памяти на основе магнитных нанотрубок (рисунок 20).



1- подложка; 2- слой оксида; 3- опоры из нитрида кремния; 4- дорожки; 5- элемент памяти – контакт ленты с дорожкой; 6- ленты магнитного материала; 7- электроды

Рисунок 20 – Общий вид матрицы элементов памяти с использованием подвешенных лент магнитного материала [39]

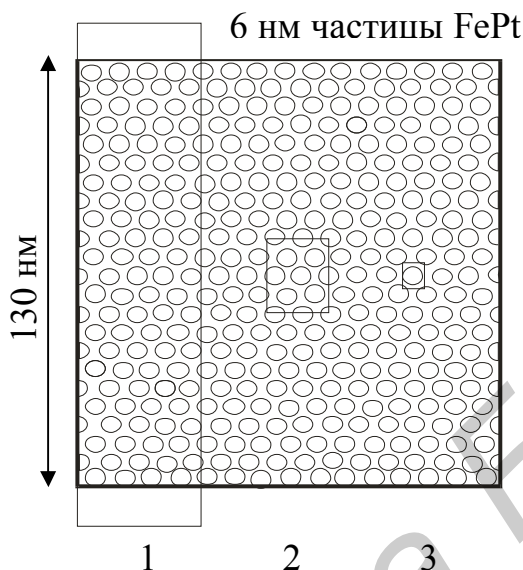
Каждое пересечение (прогиб и контакт) ленты 6 и дорожки 4 формирует координатный переход и очерчивает ячейку памяти 5. Каждая ячейка может обеспечивать запись или считывание информации при приложении токов или напряжений к электродам 7, которые электрически связаны с лентами 6 или через электроды (не показано), находящиеся в связи с дорожками или проводам 4. Опоры 3 изготовлены из слоя нитрида кремния (Si_3N_4). Под слоем 3 находится слой затворного оксида 2, отделяющий дорожки из легированного кремния *n*-типа 4 от кремниевой подложки 1.

Лента 6 имеет ширину около 180 нм и фиксирована на опорах 3 из нитрида кремния. Относительное расстояние от верха опоры 3 до состояния прогиба где лента касается дорожки должно быть примерно 5-50 нм. Для конкретных материалов такое разделение планируется специально.

В работе [40] размер зерна наночастиц Fe-Pt составлял 3-10 нм, а замкнутый рисунок на дисковой подложке состоит из ячеек глубиной 5-20 нм. Наночастицы подвергаются самосборке в пределах 100-1000 нм. Для долговечности диск магнитной записи содержит защитный слой углерода, покрывающий химически синтезированные наночастицы Fe-Pt, самоорганизованные в виде замкнутого рисунка. Вдобавок к углероду защитные слои могут включать CH, CN, CHN, CH/CF,

AlN, SiN, BN и т.д., а также другие пленки, например, MgO, Al₂O₃, TiN, TiC. Дисконная подложка формируется из стекла, кварца, Si, SiO₂, керамики или AlMg.

На рисунке 21 изображен диск магнитной записи, изготовленный двухступенчатым способом.

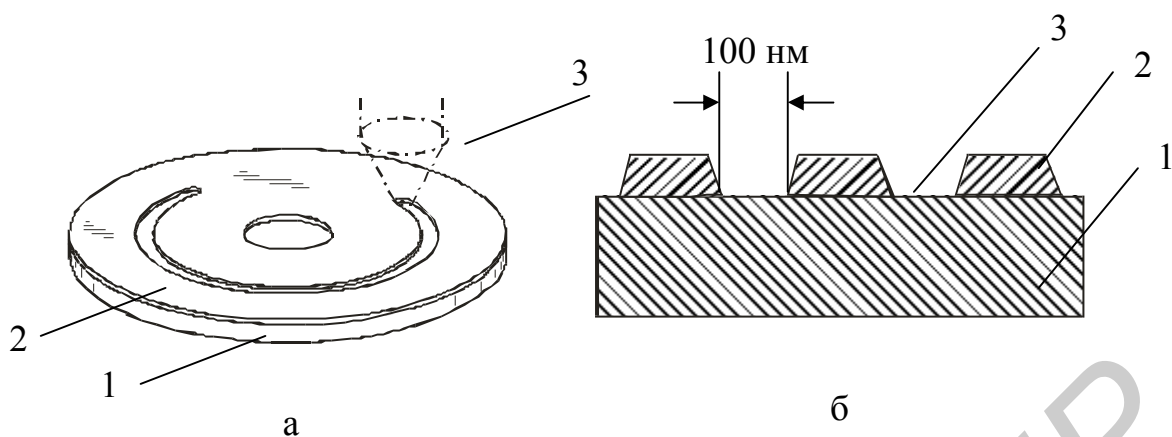


1- 100 Гбит/дюйм², битовая ячейка 130 частиц 4:1; 2- 1 Тбит/дюйм², битовая ячейка 13 частиц, 1:1; 3- 13Тбит/дюйм², битовая ячейка 1 частица, 1:1

Рисунок 21 – Продольная магнитная записывающая среда с различной плотностью частиц

Первый этап включает предварительное формирование рисунка на подложке магнитного записывающего диска. Второй этап - заполнение рисунка магнитными наночастицами. Наночастицы образуют самоорганизованные магнитные матрицы и планаризуют поверхность диска.

На рисунке 22,а подложка магнитного диска 1 покрывается слоем ФР 2. Далее осуществляется удаление выбранных участков в слое ФР 2 с формированием топологии рисунка дорожки 3. Рисунок 22, б иллюстрирует поперечное сечение подложки 1 и ФР 2 после удаления участков ФР.

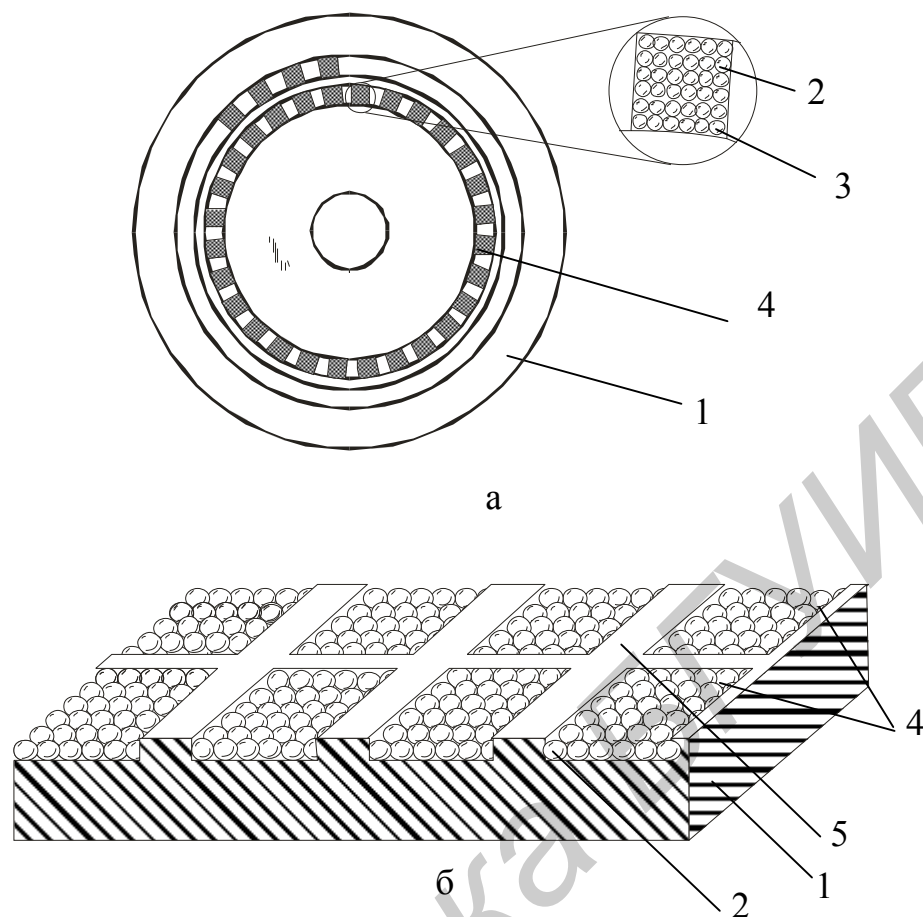


1- подложка-диск; 2- слой фоторезиста; 3- рисунок дорожки в слое фоторезиста;
Рисунок 22 – Общий вид магнитного диска (а) и изображение дорожек в разрезе

В зависимости от типа записи информации для которого диск разработан, например вращающийся магнитный диск или не вращающееся записывающее устройство (например, ху-матричное зондовое записывающее устройство), магнитный диск 1 может быть изготовлен из таких материалов, как AlMg, стекло, керамика, Si, кварц, SiO₂ и т.д.

После удаления проявленного ФР 2, слой травится по рисунку в областях 3, где ФР удален. Линейный размер углубления достигает 100 нм. Затем удаляется ФР 2. Размер вытравленных углублений соизмерим с масштабом самоорганизации наночастиц.

На рисунке 23,а представлено изображение дисковой подложки магнитной записи. Каждая из дорожек состоит из секторов 3, образованных матрицей наночастиц магнитного материала 2. Глубина секторов находится в интервале 5-20 нм. Дорожки и отдельные сектора отделены немагнитным материалом 5. Поверхность подложки покрывается защитным слоем.



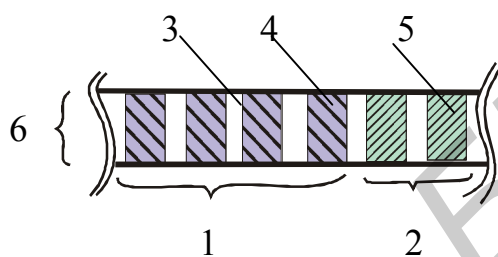
1- дисковая подложка; 2- наночастица; 3- единственный сектор с матрицей наночастиц; 4- набор секторов записи, образующих дорожки на дисковой подложке; 5- немагнитный материал

Рисунок 23 – Изображение дисковой подложки магнитной записи (а) и отдельного сектора дорожки (б)

Защитный слой предохраняет магнитную записывающую среду от повреждения при прямом контакте с записывающей/считывающей головкой, а также служит в качестве коррозионного барьера для предотвращения окисления магнитной записывающей среды.

Таким образом, записывающий магнитный диск представляет собой поверхность заполненную набором дорожек, состоящих из отдельных секторов – питов, заполненных частицами ферромагнитного материала или сплава. Дорожки располагаются на минимальном расстоянии друг от друга и отделены изолирующим или немагнитным материалом. В зависимости от размера частиц и размера секторов можно менять плотность записи информации.

Наиболее изучаемым в настоящее время вариантом является использование магнитного записывающего диска с круговым расположением дорожек и секторами дорожек, заполненных ферромагнитными материалами с различными магнитными свойствами, разделенных изолирующим материалом, в частности пористым оксидом алюминия [41]. Использование матрицы пористого оксида алюминия позволяет осуществить разделение области хранения информации (данных) и области сканирующего серво-сигнала в едином технологическом процессе. На рисунке 24 показан фрагмент такой матрицы в разрезе.



1- область хранения данных; 2- область серво-сигнала; 3- немагнитный материал; 4,5 – различные магнитные материалы; 6- фрагмент матрицы в разрезе

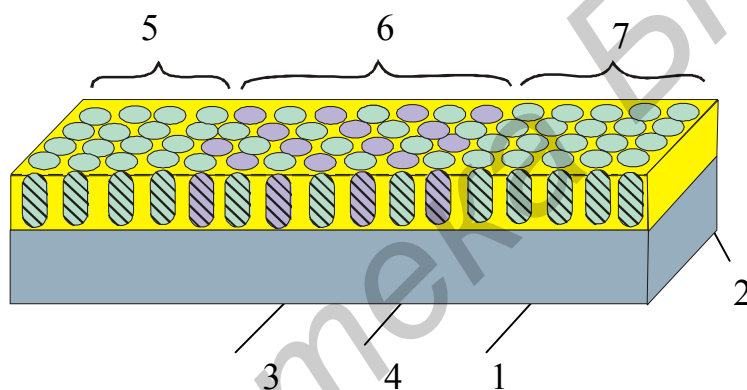
Рисунок 24 – Изображение поперечного сечения фрагмента матрицы записывающего устройства

Конструкция на рисунке состоит из чередующихся областей двух различных магнитных материалов 5 (область отслеживания серво-сигнала 2) и 4 (область хранения данных 1). Материалы обладают различными магнитными свойствами и отделены друг от друга немагнитным веществом 3. Такими магнитными свойствами являются коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, магнитная анизотропия и намагниченность в состоянии насыщения. Изменить магнитные свойства можно, меняя размер и конфигурацию ячеек памяти 4 и 5. Также вариантами варьирования магнитных свойств являются;

- 1) различие свойств самих материалов;
- 2) различие структуры одного и того же материала;
- 3) различие свойств и конфигурации материалов в обоих типах ячеек.

Конфигурация ячеек подразумевает диаметр, глубину, форму и размер. Если конфигурация ячеек 4 и 5 одинакова, то и толщина записывающего слоя может быть также одинаковой для обеих областей.

Если магнитные свойства области хранения данных 1 и области отслеживания данных с помощью сервосигнала 2 отличаются, то нет необходимости записывать отслеживающие сервосигналы с использованием отдельного устройства записи сервосигнала после формирования записывающей магнитной среды (рисунок 25). Магнитное поле прикладывается ко всему записывающему слою при этом магнитные вещества обоих типов ячеек 4 и 5 сначала намагничиваются в одинаковом направлении. Для изменения направления намагниченности одного из типов ячеек прикладывается более сильное магнитное поле, которое будет воздействовать только на магнитное вещество первой ячейки и изменять ее направление намагниченности. Таким способом можно получить два состояния записи 0 и 1.

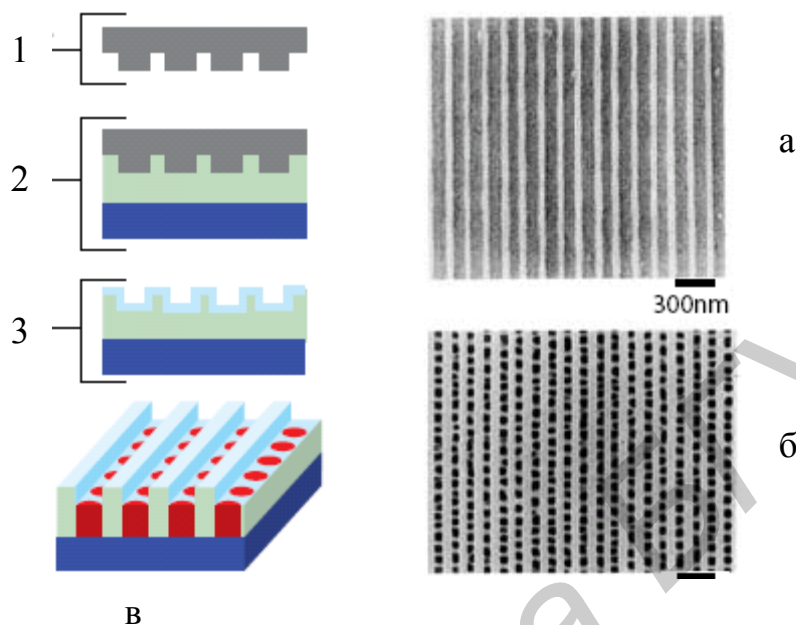


1- немагнитная подложка; 2- немагнитный слой; 3- первое магнитное вещество; 4- второе магнитное вещество; 5- область хранения данных; 6- область отслеживания серво-сигнала; 7- область хранения данных

Рисунок 25 – Фрагмент магнитного записывающего диска с увеличенной плотностью записи информации

Оксид алюминия служит в качестве изолирующего барьера дискретных элементов среды. Это позволяет каждому столбику магнитного материала заряжаться как индивидуальному биту данных без перекрестных помех и повреждений соседних битов.

Еще в 1997 году Масуда с соавт., используя метод импринтинга, получили пористую матрицу с шагом 13 нм, которая может обеспечить плотность записи 4 Тбит/дюйм² (рисунок 26) [42].



1- заготовка для переноса изображения треков; 2- перенос изображения треков методом импринтинга; 3- анодирование треков

Рисунок 26 – Технология формирования магнитной записывающей среды, разработанная фирмой Fujitsu, (а) после импринтинга, (б) после процесса пористого анодирования, (с) после осаждения в поры магнитного материала

В отличие от конструкции с круговым расположением секторов с матрицей наночастиц, используется нанопоры, упорядоченные в нанотреках и заполненные магнитным материалом. Такая конструкция может обеспечить совершенно новую схему адресации с высокой плотностью записи. Каждые из элементов адресации представляет собой однодоменную ячейку. Исследования, проводимые компанией Fujitsu Laboratory [42], уже в 2010 году позволили получить диски с плотностью записи Тбит/дюйм².

1.7 Способы формирования низкоомных электродных систем

Рисунок электродов из золота для линейного и радиального размещения элементов адресации показан на рисунок 27 [43]. Рисунок электродов получен с

помощью стандартной обратной литографии на слое хрома. Микрополоски электродов радиальной конфигурации осаждали электрохимическим осаждением никеля при плотности тока 5 mA/cm^2 в течение 30 с в соответствующем электролите осаждения. Электрический контакт с подложкой осуществляли с помощью двухсторонней медной ленты и серебряной краски.

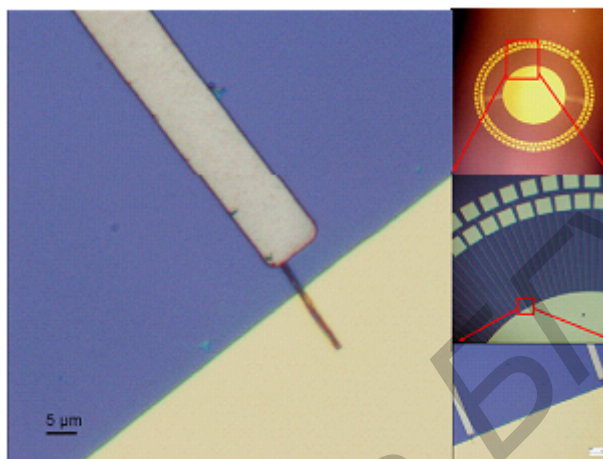


Рисунок 27 – Оптическое изображение радиально расположенного межсоединения нанонитей. Вставка демонстрирует общий вид магнитного диска, конфигурацию электродов (справа сверху), расположенных по кругу, и увеличенное изображение подсоединения радиально расположенных нанонитей к электродной системе

Ферромагнитные нанонити Ni были сформированы при помощи электрохимического осаждения в пористую заготовку, а затем извлечены из нее. Для размещения нанонитей в виде мостика на паре микроструктурированных ферромагнитных электродов использовали суспензию нанонитей, которая с помощью пипетки наносилась на поверхность подложки, находящейся в магнитном поле. Под действием магнитного поля производилась соответствующая ориентация магнитных нанонитей и размещение. Для уменьшения контактного сопротивления между нанонитями и металлическими электродами использовали последующий отжиг в среде водорода. В качестве пористой заготовки использовали анодный оксид алюминия. Минимальный размер пор составлял 5 нм и достигался анодированием в подходящем электролите. Анодирование алюминиевой фольги осуществляли в 1.8M растворе серной кислоты при постоянной плотности тока 100

мА/см². Толщина заготовки АОА составляла 40-45 мкм после 45 минут анодирования. Непроанодированный алюминий удаляли растворением в растворе состава 0.1МCuCl₂+20%HCl при комнатной температуре. Барьерный слой, закрывающий дна пор, стравливали в растворе 0.3М H₃PO₄ при комнатной температуре в течение 30 минут.

Заготовки использовали в качестве катода при вакуумном осаждении слоя Au на тыльную сторону. Для осаждения нанонитей использовали рабочую зону не закрытую маской. В качестве электролита использовали раствор 0.91М Ni(H₂NSO₃)₂ + 0.10М H₃BO₃+ HCl. Плотность тока составляла 10 мА/см², pH=4 при добавлении сульфаминовой кислоты или гидроокиси натрия. В качестве нерастворимого электрода использовали Pt, покрытую Ti. С помощью этого метода было получено общее сопротивление $(2 \times R_{\text{конт}} + R_{\text{нанонити}}) = 2055 \pm 25$ Ом. На сопротивление нанонитей оказывала влияние температура. При 50К удельное сопротивление составляло 750 Ом.

Одна из сторон мембраны покрывается слоем золота для формирования проводящего базового слоя у дна пор. Затем методом электроосаждения ионов Co²⁺ формировали нити Co. В качестве электролита использовали состав: 400г CoSO₄·7H₂O, 40г H₃BO₃ и 1л H₂O. Напряжение осаждения составляло $U_{Co} = -1.05$ В относительно SCE. Толщина мембраны оксида алюминия составляла 60 мкм. Осаждение останавливали, при достижении требуемой толщины, этот момент определяли на основании суммарного заряда, протекающего между рабочим электродом и противоэлектродом. Диаметр нанонитей составлял от 20 до 100 нм при аспектном отношении 2000, а длина достигала 40 мкм.

Круговая концентрация пор темплата АОА составляет примерно 1.9×10^{11} /дюйм². При осаждении ферромагнитного материала в поры круговая концентрация матриц нанонитей соответствует концентрации пор. Плотность записи может достигать 190 Гбит/дюйм².

Таким образом, анализ литературных источников показал, что использование заготовки пористой матрицы анодного оксида алюминия открывает широкие возможности не только для формирования магнитной записывающей среды с

высокой плотностью элементов памяти, но и низкоомной электродной системы для управления битовыми состояниями запоминающих матриц. Однако существуют проблемы, связанные с селективностью и однородностью заполнения наноразмерных пор магнитным материалом, а также с разработкой и формированием управляющих электродных систем.

Библиотека БГУИР

2 Моделирование магнитных характеристик композитных структур магнетиков в матрице пористого оксида алюминия

2.1 Спин-зависимое туннелирование в наноразмерных структурах

Туннельное магнитосопротивление наблюдается для тока, протекающего от одного ферромагнитного слоя через туннельный переход тонкого изолирующего барьера к другому ферромагнитному слою (рисунок 28). Аналогичным образом, как и для эффекта гигантского магнитосопротивления, существенное изменение сопротивления наблюдается тогда, когда относительная ориентация двух магнитных слоев меняется от антипараллельной на параллельную.

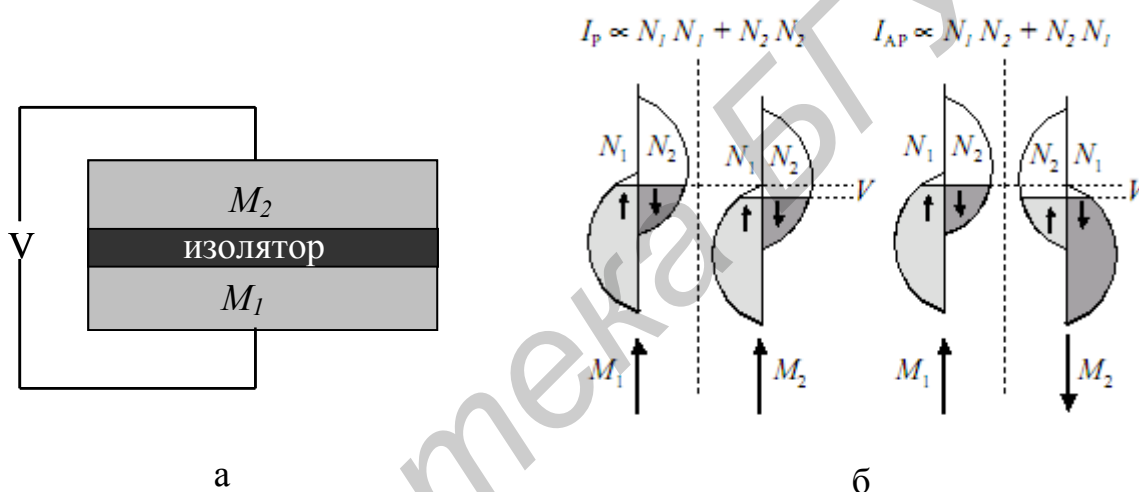


Рисунок 28 - Схема туннельного перехода, в котором (а) электроны туннелируют от одного магнитного электрода M_1 к другому M_2 через изолирующий барьер, (б) плотность состояний обоих электродов и результирующий туннельный ток I_P и I_{AP} для параллельной и антипараллельной намагниченности M_1 и M_2 , соответственно

Магнитные туннельные переходы, состоящие из двух ферромагнитных слоев (FM), разделенных изолятором, являются кандидатами для технологических применений, таких как неразрушаемая магнитная память с произвольной выборкой (MRAM). Намагничивание одного из FM слоев (фиксированный слой) закрепляется лежащим ниже антиферромагнитным слоем (AFM), а намагниченность второго FM слоя (свободный слой) меняет свое направление на противоположное почти свободно при приложении магнитного поля. Благодаря спин-зависимому

туннелированию можно получить два состояния с различным сопротивлением (R) (0 или 1 бит магнитной памяти), ассоциируемых с параллельной (R_P , низкое значение сопротивления) или антипараллельной (R_{AP} , высокое значение сопротивления) намагниченностью зафиксированного/свободного слоя.

Спин-поляризованный ток может изменить направление намагниченности ФМ слоя посредством эффекта спинового переноса, что наблюдается в наноразмерных столбиках, а также в обменно-смещенных спиновых вентилях для плотностей тока $j \sim 10^8$ А/см². Кроме того, наблюдалось также изменение значения R и при более низких плотностях тока ($j \sim 10^6$ А/см²) в тонких туннельных переходах, которое не зависело от относительной ориентации намагниченности ФМ слоев [44]. Этот новый эффект был назван переключением, индуцированным током, и приписывался явлению электромиграции ионов металла ферромагнетика в туннельно-прозрачный диэлектрик барьера между двумя ферромагнетиками. Вследствие экспоненциальной зависимости туннельного тока от толщины такого диэлектрика, данный эффект существенен даже при небольшом изменении его толщины.

2.2 Особенности намагничивания нанонитей

Матрица нанонитей может быть представлена как двумерная бесконечная матрица магнитных диполей, расположенных на квадратной сетке.

Суммарное поле, воздействующее на нить, представляет собой суммарный диполь, образованный всеми остальными нитями, и равно

$$B_z = 4.2 \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{p}{d^3}, \quad (1)$$

когда все моменты направлены вдоль нитей. Здесь p – момент одной нити, а d – расстояние между нитями. Когда все моменты располагаются перпендикулярно нитям, суммарное поле, воздействующее на одну нить, представляет сумму полей диполя и саморазмагничивающего поля нити:

$$B_x = -2.1 \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{p}{d^3} + B_{dem}, \quad (2)$$

где знаки B_z и B_x выбираются в соответствии с уравнением (1), т.е. противоположно прикладываемому полю. В зависимости от величины момента p , который можно выбирать, изменяя длину или диаметр нити, либо B_z , либо B_x является наименьшим, ведущим к направлению легкого намагничивания параллельного или перпендикулярного нитям, соответственно.

На практике наблюдалось, что, когда длина нити уменьшается от 40 мкм до 0,5 мкм, происходит переход от направления, перпендикулярного направлению легкого намагничивания, к направлению, параллельному направлению легкого намагничивания нитей. Это можно количественно определить с помощью эффективной константы анизотропии K_{eff} , полученной из плотности магнитной анизотропии, т.е. площадь между кривыми намагничивания с параллельной и перпендикулярной ориентацией поля относительно оси нити. Магнитостатическая энергия E на единицу объема определяется как

$$E = -K_{eff} x \cos^2 \Theta, \quad (3)$$

где Θ - угол между осями нитей и направлением намагничивания. Изменение направления намагниченности от перпендикулярного оси легкого намагничивания ($K_{eff} < 0$) на параллельное ($K_{eff} > 0$) происходит при длине нити, примерно равной 1 мкм. Принимая диаметр равным 100 нм, и среднее расстояние между нитями 320 нм, с помощью уравнений (2) и (3) можно рассчитать константу эффективной анизотропии в зависимости от длины нити.

Существуют некоторые отклонения экспериментальных данных от расчетных. Это может быть связано с неоднородностью осаждения металла в поры, некоторые из которых остаются не полностью заполненными. Это может привести к уменьшению дипольного взаимодействия и резкому увеличению K_{eff} .

Метод ядерного магнитного резонанса позволяет исследовать особенности магнитных процессов и микроструктуру ферромагнитных материалов в нанометровом масштабе [45]. В частности, для матрицы нанонитей кобальта, электроосаждённых в ПОА, состояние ЯМР резонанса характеризуется величиной свободной энергии

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} (B_{hf} - B_{appl} + B_{surr} + B_{dem}), \quad (4)$$

где γ - гиромагнитное отношение, B_{hf} – гипертонкое поле, B_{appl} –приложенное внешнее поле, B_{surr} - поле, создаваемое окружающими нитями кобальта, B_{dem} - саморазмагничивающее поле нитей. В плоскости намагниченной однородной пленки два последних поля не существуют. Однако, для длинных нитей B_{dem} перпендикулярна оси нити и составляет $\frac{1}{2} \mu_0 M_s (\approx 0.9T)$, где M_s – намагниченность Co в состоянии насыщения, а взаимодействия нить-нить могут привести к ощутимым значениям B_{surr} . Из данного уравнения следует, что значение B_{surr} можно измерить путём регистрации ЯМР спектра в зависимости от приложенного внешнего поля, а значит можно получить больше информации о взаимодействиях между нитями.

Нанонити Co диаметром 100 нм легче намагничиваются в перепендикулярном направлении, чем в параллельном относительно оси нанонити, тогда как нити диаметром 20 нм демонстрируют более изотропное поведение, поскольку насыщение достигается приблизительно при одной той же величине и для параллельного, и для перпендикулярного относительно нитей направления поля. Это позволяет сделать вывод, что характер намагничивания является результатом конкуренции между явлением размагничивания и диполь-дипольным взаимодействием. Конкуренция диполь-дипольного взаимодействия и размагничивания может привести к преимущественному направлению намагниченности, перпендикулярному нитям.

2.3 Пористый анодный оксид алюминия как матрица нанокompозитного магнитного материала

Магнитные свойства нанокompозитных материалов существенно зависят от распределения размеров частиц, их концентрации и однородности осаждения. Наночастицы металлов обладают более сильными магнитными свойствами по сравнению со своими оксидами [46-48]. Однако, они характеризуются высокой

реакционной способностью и нестабильностью. Они должны быть защищены химически и механически. Для этой цели используются покрытия из полимеров, углерода или оксида кремния. Однако покрытые полимером магнитные наночастицы нестабильны при высоких температурах. Покрытия из оксида кремния трудно получить плотными и непористыми, поэтому такие наночастицы нестабильны в жёстких условиях обработки и внешней среды. Для получения углеродных покрытий наночастиц используются методы дугового разряда или лазерной абляции, либо другие высокотемпературные способы. Такие наночастицы характеризуются широким разбросом размеров и аггломерируются с образованием больших кластеров с большим разбросом свойств. Данные методы непригодны для получения малых частиц размером 10 – 200 нм [49,50].

Пористый анодный оксид алюминия (ПОА) обладает полезными преимуществами как матрица для осаждения магнитного материала. Магнитные материалы осаждаются в поры, как правило, электрохимическим способом, образуя наностолбики хорошо контролируемого диаметра, длины и аспектового отношения за счёт параметров электрохимического процесса. Сформированные наностолбики разделены (и защищены) высокостабильным парамагнитным оксидом алюминия с хорошо контролируемой толщиной.

В связи с перечисленным важным является анализ конечно-размерных эффектов и эффектов соседства в наноструктурированных магнетиках, сформированных осаждением в поры анодного оксида алюминия (ПОА).

2.4 Конечно-размерные эффекты в магнитных наночастицах

Ферромагнитные материалы характеризуются некоторыми размерными параметрами, которые влияют на магнитную структуру, в том числе образование доменов, и определяют их взаимодействие с приложенным магнитным полем.

Параметр доменной стенки δ соответствует толщине доменных стенок, которые разделяют магнитные домены с различной ориентацией магнитного момента. Толщина доменных стенок определяется конкуренцией между обменной энергией, необходимой для удержания спинов параллельными, которая тем самым

увеличивает толщину доменных стенок, и энергией анизотропии, необходимой для удержания спинов вдоль определённого направления, которая, в свою очередь, способствует сужению стенок. Как видно из таблицы 2, параметр δ варьируется от ~ 1 нм в твёрдых ферромагнетиках до >100 нм в мягких. Кроме того, ширина доменных стенок может зависеть от ряда других факторов, например, от толщины плёнки.

Таблица 2 - Толщина доменной стенки δ и критический размер единичного домена R_{SD} для некоторых ферромагнитных материалов [51]

Материал	$\pi \cdot \delta$, нм	R_{SD} , нм
Fe	40	18
Co	12	70
Ni	80	60
Ni ₈₀ Fe ₂₀	~ 100	~ 22
SmCo ₅	4	764

Как известно, домены возникают из-за необходимости минимизации магнитостатической энергии. Образование домена благоприятно только в том случае, если снижение магнитостатической энергии превышает величину энергии, необходимой для образования его стенки. Это условие определяет величину критического радиуса одиночного домена. Даже если наноструктура некоторого материала достаточно велика, чтобы поместить стенки доменов, этого недостаточно для образования самих доменов. Например, хотя сфера SmCo₅ радиуса 500 нм могла бы поместить множество доменов ($\delta \sim 4$ нм) (см. таблицу 1), однако, вследствие того, что для формирования доменной стенки требуется высокая энергия, предпочтительнее оставаться одному домену.

При уменьшении размера малой магнитной частицы существует **критический объём**, когда энергия, необходимая для образования доменной стенки, становится выше внешней магнитостатической энергии для однодоменного состояния. Критический размер зависит от магнитного материала и составляет несколько десятков нанометров. Максимальный критический диаметр D_c

сферической частицы в однодоменном состоянии можно оценить как [52]:

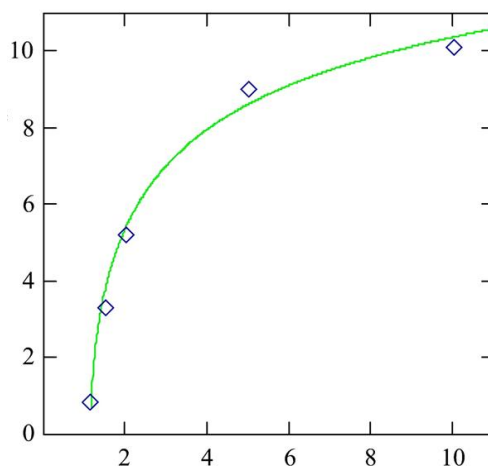
$$D_c \sim (AK_{eff})^{1/2}/\mu_0 M, \quad (5)$$

где A – обменная константа, K_{eff} – постоянная анизотропии, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, M – магнитное насыщение. В этом случае движущиеся стенки магнитных доменов отсутствуют. И коэрцитивная сила H_c в малых наночастицах является максимальной [53].

Таким образом, как следует из таблицы 2, оптимальные для применения в сочетании с ПОА ферромагнетики Ni и Co характеризуются примерно одинаковым радиусом одиночного домена, на различной толщине доменных стенок, что важно для анализа и реализации процессов спин-зависимого токопереноса (и туннелирования) в структурах на основе матриц ПОА.

Конфигурационная анизотропия является другой причиной высокой H_c в частицах нанометровых размеров — как отклонение от сферической симметрии: частицы с большой конфигурационной анизотропией обладают большим критическим диаметром D_c . Пример приведен на рисунке 29 (на основе результатов [54]). Когда аспектовое отношение $AR > 10$, дальнейшего существенного увеличения H_c не происходит. Такую лимитирующую взаимосвязь следует учитывать при изготовлении магнитных материалов со столбиковой структурой в нанопорах материала матрицы. Дальнейшее удлинение магнитных наностолбиков не будет приводить к существенному улучшению их магнитной восприимчивости.

H_c ,
кЭрстед



Аспектовое отношение

Рисунок 29 - Зависимость коэрцитивной силы H_c от аспектового отношения для однодоменных частиц Fe

При малом значении AR магнитные свойства наностолбиков становятся сильно восприимчивыми к их морфологии (рисунок 29). Небольшие вариации размеров приводят к существенному разбросу их магнитных характеристик. Оценки показывают, что двукратное изменение диаметра однодоменной частицы может привести к превращению её стабильного намагничивания в суперпарамагнитное состояние.

Суперпарамагнитный предел в наномасштабных магнитных частицах. Энергетический барьер, разделяющий два эквивалентных направления намагничивания, зависит от объёма частицы. При соответствующем уменьшении размеров частицы термическая энергия $k_B T$ может превысить этот барьер, и намагничивание легко поменяет направление, так что система станет суперпарамагнитной.

2.5 Анализ и моделирование

Целью анализа являлась оценка взаимного влияния однодоменных наностолбиков магнитного материала, сформированных в порах ПОА. Двумерное моделирование системы нанопористый ПОА/магнетик проводилось для однодоменного случая, т.е. при отсутствии доменных стенок в заполненных порах.

Рассчитывалось воздействие намагничивания домена в одной поре на соседние домены (рисунок 30). Минимальное взаимное влияние соседних доменов соответствует поперечной ориентации намагничивания (рисунок 30,а), а максимальное – продольной (рисунок 30,б). Полученные результаты моделирования для второго случая достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными [55]

С другой стороны, необходимо иметь в виду, что продольная ориентация намагничивания нанонитей магнетика обеспечивает большее значение коэрцитивной силы по сравнению с поперечным (рисунок 31) [56].

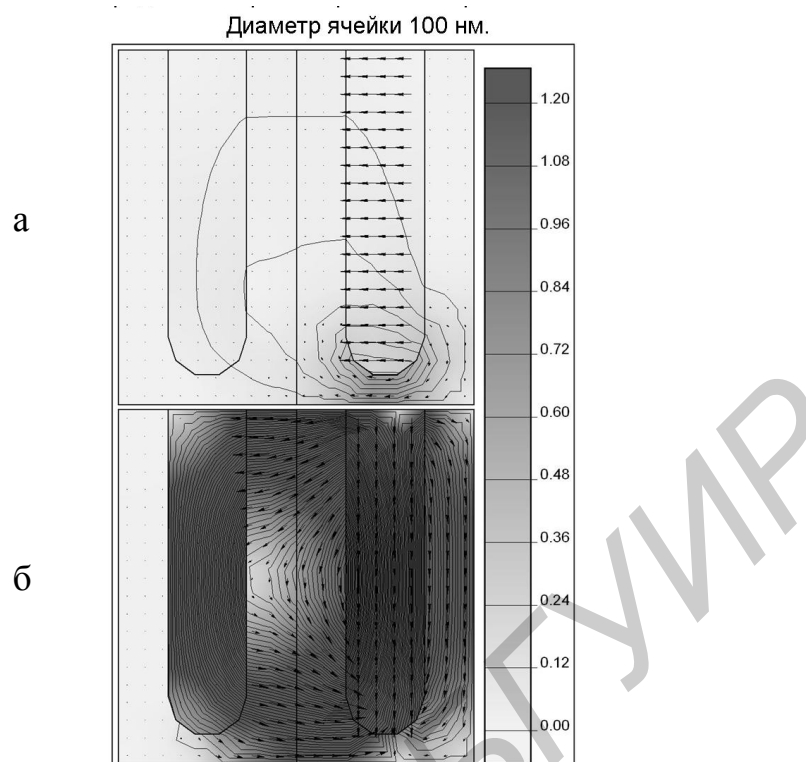


Рисунок 30 - Распределение магнитного потока B (10^{-4} Т) в композите ПОА/магнетик для поперечной (а) и продольной (б) ориентации поля в правой ячейке [57]

Однако, реальные нанонити магнетиков (Ni, Co, Fe) представляют собой, как правило, линейные цепочки компактных нанодоменов с аспектовым соотношением, близким к 1. Более того, в многосегментных нанонитях с многократным чередованием слоёв, например, Ni/Cu [58] продольный (вдоль цепочки) размер доменов меньше поперечного. В связи с этим рассмотренный случай поперечной ориентации намагниченности нанонитей имеет реальные приложения. Как отмечалось выше, намагничивание нанонитей (Co) происходит более легко в поперечном направлении, нежели в продольном, при их диаметре ~ 100 нм. Следует также отметить, что для поперечной ориентации доменов в данном случае нет необходимости в дополнительном подслое магнетика, при сохранении той же предельной плотности хранения битов информации.

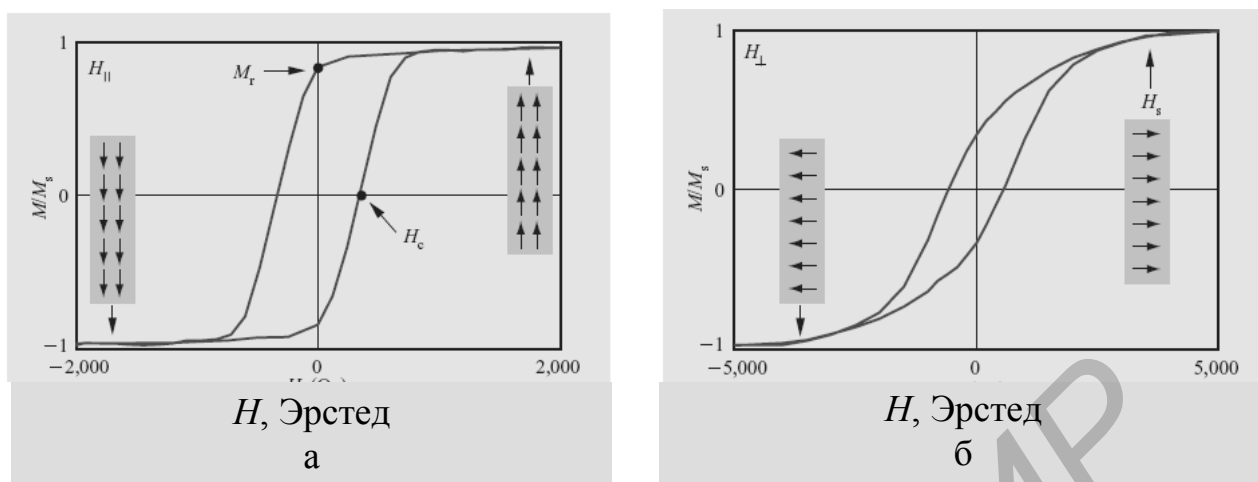


Рисунок 31 – Типичные петли гистерезиса для матрицы Ni нанонитей диаметром 100 нм и длиной 1 мкм, когда приложенное поле H параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси нитей

Рассчитанные планарные карты магнитного поля (рисунок 32) показывают, что поперечное намагничивание домена обладает гексагональной (в случае совершенной матрицы пористого оксида алюминия) анизотропией воздействия на соседние домены. Такая особенность может быть использована для оптимизации операций записи-считывания и микроморфологии ПОА матрицы (ориентации её гексагональных осей относительно магнитного поля записи), особенно в средах с высокой плотностью записи на основе композитов ПОА/магнетик, где легче получить идеальную пористую матрицу именно в малых масштабах.

Другой особенностью является различное воздействие намагниченного домена в случае, когда ещё один соседний домен намагничён определённым образом в исходном состоянии (рисунок 32). В этом случае воздействие первого домена сильно зависит от взаимной ориентации магнитного поля в обоих доменах (рисунок 33). Такие эффекты могут определять взаимодействие единичных доменов в порах, создавая состояния с минимальной и максимальной энергией операций записи/стирания.

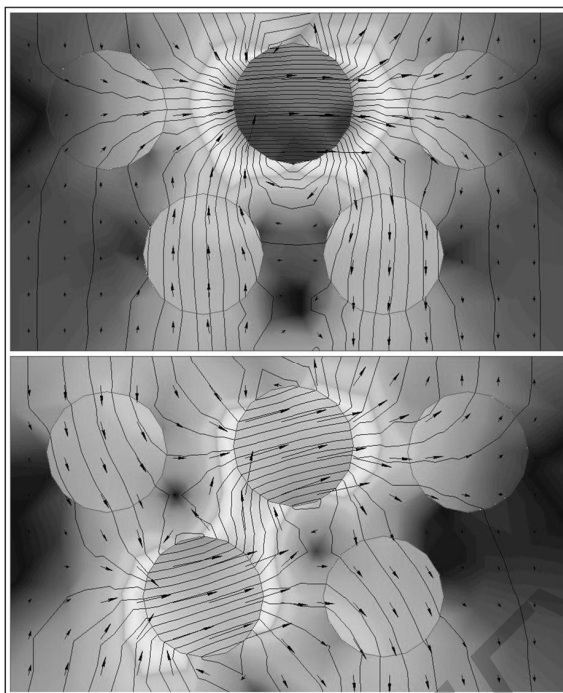


Рисунок 32 - Карты магнитного потока B в композите ПОА/магнетик для одной (вверху) и двух (внизу) намагниченных ячеек диаметром 100 нм [57]

В случае структуры Ni-Cu-Co толщина немагнитного промежутка Cu влияет на характер распределения магнитного поля, и, соответственно, на процесс спин-зависимого токопереноса в такой системе. На рисунке 34 представлена схема такого распределения для внешнего однородного планарного магнитного поля.

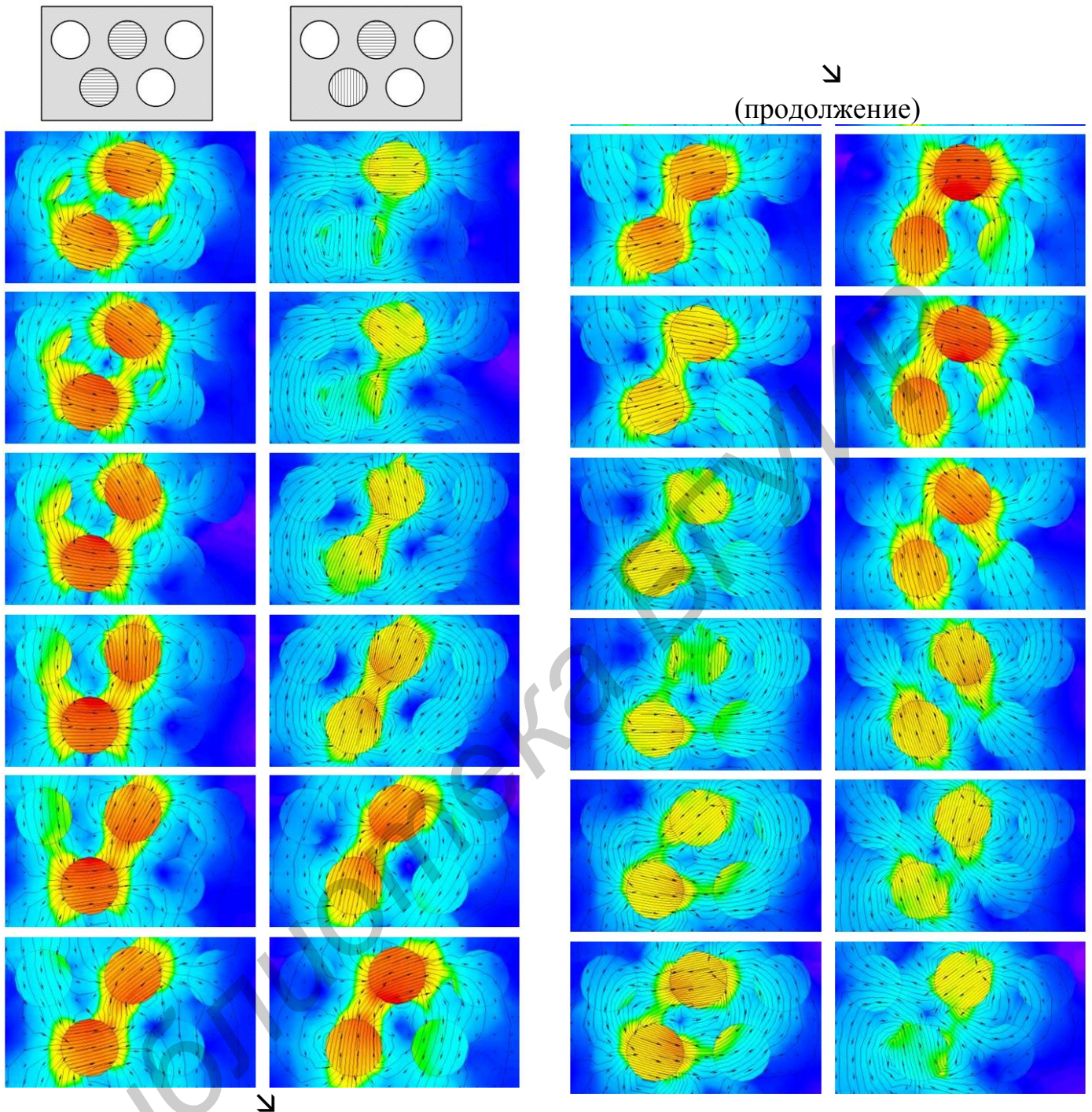


Рисунок 33 - Серии кадров, показывающие влияние отдельных доменов для параллельной (слева) и перпендикулярной (справа) взаимной начальной ориентаций намагничивания

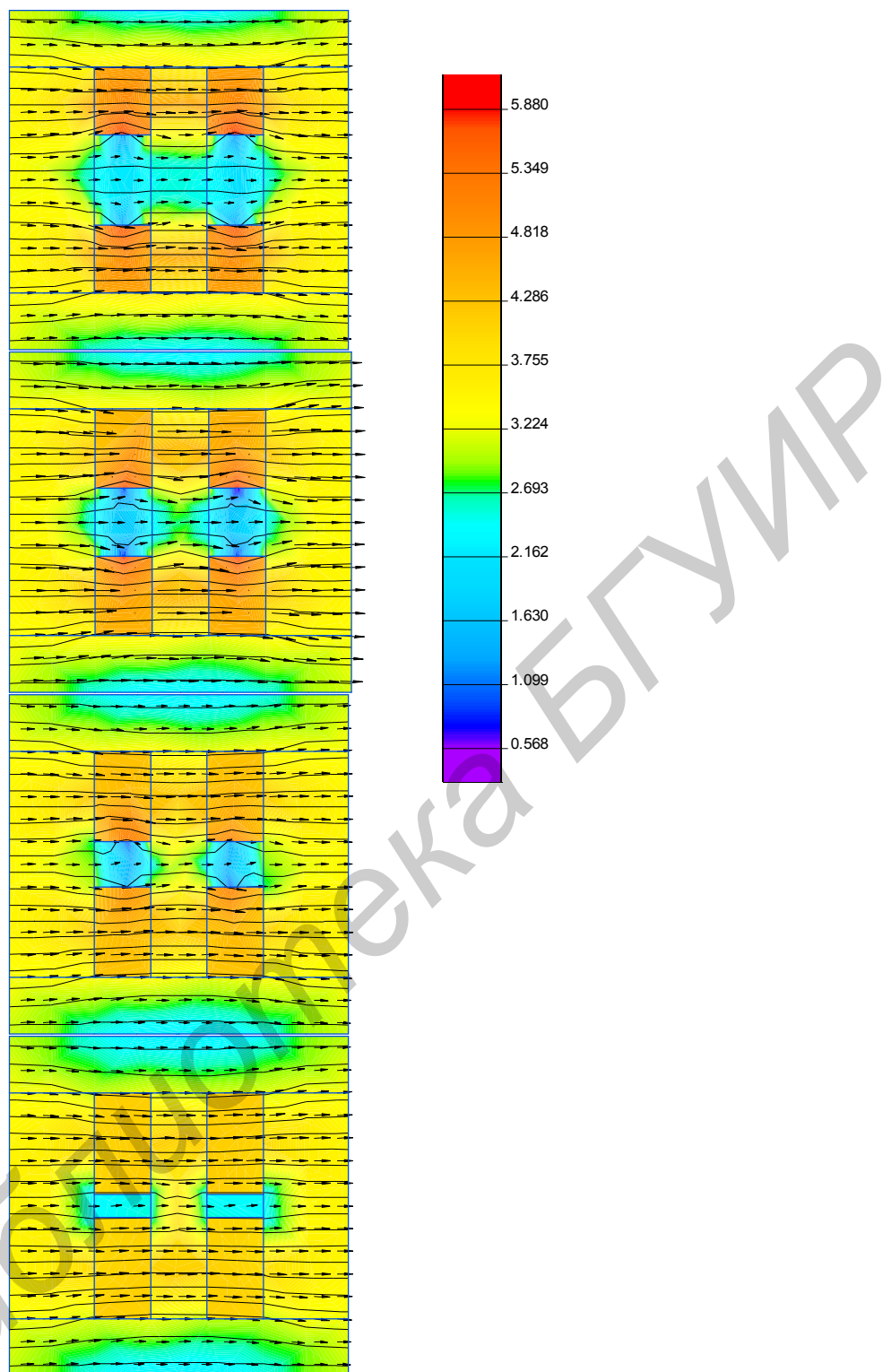


Рисунок 34 – Магнитное поле в Ni-Cu-Co сэндвичах, сформированных в порах ПОА диаметром 50 нм, в зависимости от толщины немагнитного промежутка. Градация цвета соответствует плотности потока (10^{-4} Тл)

Таким образом, проведенный анализ показал, что критическим параметром для получения однодоменных магнитных наностолбиков в порах ПОА, при котором достигаются максимальная магнитная восприимчивость и воспроизводимость,

является аспектовое отношение ~ 10 . Это позволяет выбирать оптимальные технологические условия и конструкторские решения для магниточувствительных и записывающих сред на основе нанокompозита ПОА/магнетик.

Библиотека БГУИР

3 Технология формирования магнитной среды на основе наноразмерных элементов с эффектами спин-зависимого туннелирования для устройств записи и хранения информации

3.1 Формирование регулярной пористой матрицы анодного оксида алюминия с наноразмерными порами

Проведенный анализ в области формирования магнитных записывающих сред на основе наноразмерных элементов, а также разработка теоретической модели, учитывающей влияние различных факторов на формирование сред с эффектами спинзависимого туннелирования позволили разработать технологические режимы формирования регулярной магнитной записывающей среды с высокой плотностью размещения ячеек.

Использование регулярной матрицы ПАОА для равномерного осаждения магнитных материалов в поры наноразмерного диапазона возможно только в том случае, если существует прямой контакт осаждаемого материала с нижним электродом. Поэтому важным этапом разработки процесса формирования магнитной среды является отработка процесса удаления барьерного слоя пористой матрицы.

В настоящем разделе приведены результаты исследования процессов локального растворения барьерного оксидного слоя в упорядоченном АОА при анодировании тонкопленочной композиции Al-Ni и электрохимического заполнения наноразмерных пор магнитным материалом металлическим никелем.

Использовали образцы, представляющие собой многослойные тонкопленочные композиции Ta-Al и Ta-Al-Ni-Al: пленка тантала, толщиной (20-40) нм, используемая в качестве подслоя, улучшающего адгезию; пленка Ni, толщиной 10-20 нм для формирования кластеров катализатора электрохимического осаждения ферромагнитного материала; пленка алюминия, толщиной (500-1000) нм - для формирования пористой матрицы методом анодного окисления. Пленки металлов осаждали на окисленную кремневую подложку в едином вакуумном цикле электронно-лучевым распылением. Толщину пленок контролировали кварцевым измерителем толщины с точностью ± 10 нм.

Пористое анодирование пленки алюминия для формирования пористой матрицы проводили двухстадийным методом в 4%-ном водном растворе щавелевой кислоты. При этом получали оксиды с упорядоченной структурой, как показано на рисунке 35. Контроль и управление процессами анодирования осуществляли с помощью потенциостата П-5827М, позволяющего с высокой точностью поддерживать постоянными или увеличивать (разворачивать) с постоянной скоростью напряжение и/или ток. Напряжение анодирования устанавливали разверткой с постоянной скоростью 0,5 В/с. Температуру электролита поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. В ходе электрохимических процессов осуществляли синхронную запись изменения основных параметров во времени (хронвольтамперометрических ХВА-диаграмм) с выводом изображения на компьютер. Записывались временные зависимости параметров, которые косвенно характеризуют изменение скорости электрохимических процессов (анодирование, полировка, травление) во времени: $I(t)$, $V(t)$, $dI(t)/dt$. Первая производная наглядно показывает момент резкого увеличения тока на зависимости тока от времени $I(t)$ при достижении пленкой Ni поверхности нанопор пористого оксида алюминия и используется для более точного определения напряжения сквозного анодирования V_f^t пленок алюминия.

Проведенные исследования показали, что для осаждения металла электрохимическими методами, необходимо получить свободную пористую матрицу с открытыми каналами. Для получения упорядоченного оксида со сквозными порами (условие обязательное для электрохимического осаждения металла в поры ПАОА) необходимо удалить барьерный слой со дна пор. В данной работе использовали несколько методов.

Комбинированный метод, включающий электрохимическое растворение барьерного слоя снижением напряжения формовки в электролите анодирования с последующим селективным химическим травлением в растворе ортофосфорной кислоты – первый вариант. Следует иметь в виду, что при электрохимическом травлении анодный оксид растворяется только на дне пор, а при химическом травлении происходит анизотропное растворение и дна, и стенок пор. Эта операцию

известна в литературе под названием уширение пор и имеет принципиальное значение при последующем осаждении металла в пористый оксид (рисунок 36) .

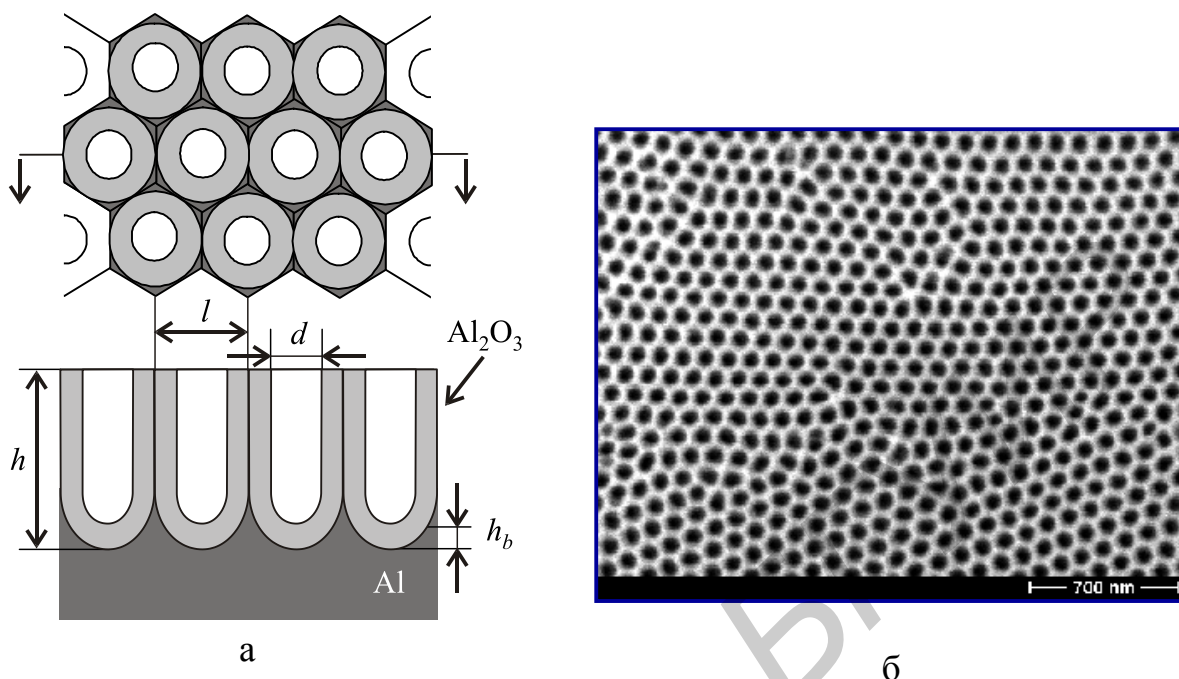


Рисунок 35 - Схематическое изображение (а) и внешний вид фрагмента поверхности пористого оксида алюминия с плотноупакованными гексагональными ячейками (б): фото из работы [59]

При химическом травлении барьерного слоя одновременно происходит удаление рыхлого слоя, включающего компоненты электролита и полировка стенок пор. При этом уменьшается степень шероховатости стенок пор.

Второй метод заключается в анодировании многослойной композиции Ta-Al-Ni-Al. Тантал толщиной 20-40 нм был осажден для формирования адгезионного подслоя проводящего слоя при последующем электрохимическом осаждении металла. Далее осаждали нижний слой Al толщиной 400-500 нм на слой Ta, затем слой Ni толщиной от 10 до 20 нм. Верхний слой Al от нескольких сотен нанометров до одного микрона толщиной был осажден поверх никеля, рисунок 37. Верхний слой Al был проанодирован до слоя Ni с помощью метода [59] двухстадийного анодирования.

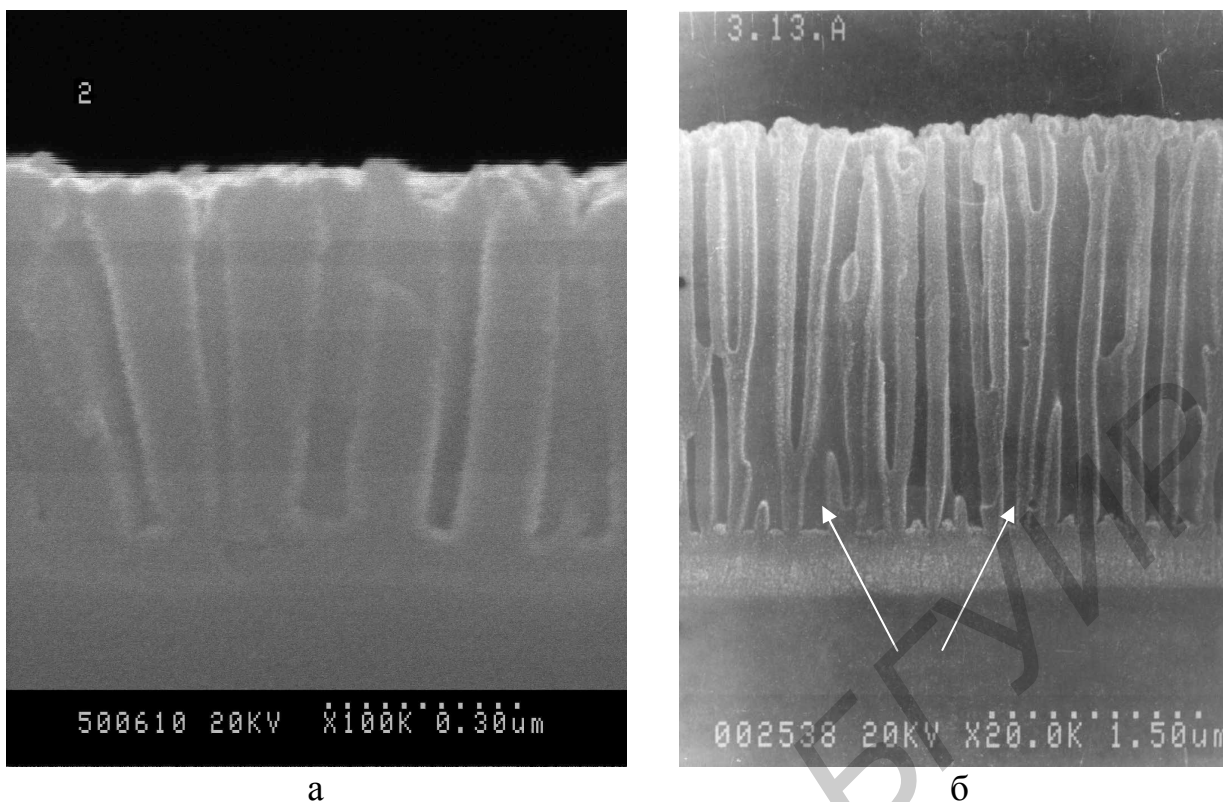
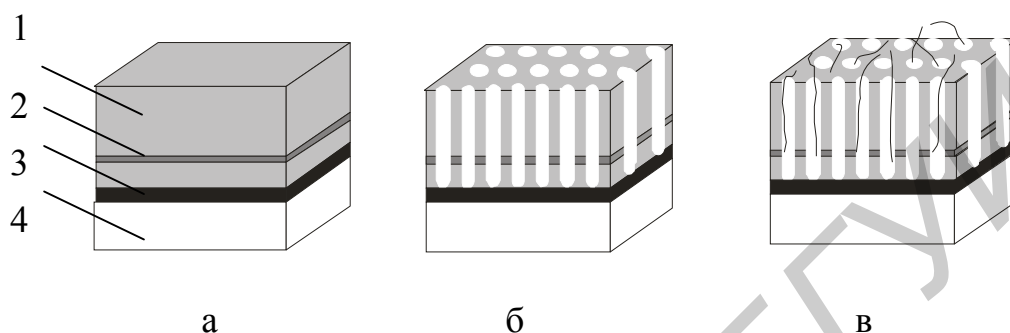


Рисунок 36 - Поперечное сечение анодного оксида алюминия до (а) и после травления барьерного слоя на дне пор (б); стрелками показаны дырки на дне пор после травления барьерного слоя

Для анодирования использовали электролит на основе щавелевой кислоты (4,0 %), температура электролита анодирования составляла 10°C, напряжение анодирования в пределах от 30 до 40V. Для расширения пор после анодирования использовали 0,1 М раствор H_3PO_4 .

Анодирование верхнего слоя Al проводилось с номинальной плотностью тока около 2 mA/cm^2 пока слой алюминия полностью не прокислялся. При достижении фронтом анодирования поверхности никеля начиналось быстрое увеличение плотности тока до 100 mA/cm^2 при анодировании через слой Ni, с энергичным образованием пузырьков газа. В этот период времени происходило постепенное электрохимическое растворение барьерного оксидного слоя под порами ПАОА и образование в нем наноразмерных каналов на границе с никелем. На рисунке 37 приведена схема формирования сквозных каналов в многослойной тонкопленочной композиции Ta-Al-Ni-Al. Из рисунка 36 видно, что после полного растворения барьерного слоя электролит контактирует с ниже лежащим слоем никеля. Внутри пор и с поверхности образца начиналось бурное выделение кислорода, анионы

кислорода восстанавливались на поверхности никеля до газообразного кислорода, и происходило электрохимическое растворение никеля без образования оксида непосредственно через образовавшиеся отверстия (каналы) в барьерном слое. Когда плотность тока снова уменьшилась до незначительной величины, этот относительно кратковременный процесс немедленно прекращали.



1- Al; 2- Ni; 3- Ta; 4- Si подложка

Рисунок 37 - Схема формирования сквозных каналов в многослойной тонкопленочной композиции Ta-Al-Ni-Al для последующего осаждения никеля в сквозные каналы ПАОА, которая включает осаждение слоев металлов Ta-Al-Ni-Al (а), анодирование многослойной тонкопленочной композиции (б) и электрохимическое осаждение никеля в поры матрицы (в)

Плотность частиц Ni на дне пор зависит от расстояния до поверхности ПАОА. Чем больше это расстояние, тем меньше плотность частиц. При увеличении толщины никеля больше 15 нм может происходить расслоение на границах раздела Al-Ni-Al при анодировании и нарушается целостность структуры.

Для исследования равномерности и плотности заполнения пор частицами никеля при втором способе удаления барьерного слоя использовали методику получения столбиковых структур, описанную в работах [60, 61].

На рисунке 38 представлена схема получения столбиков Ta_2O_5 в матрице ПАОА, а на рисунке 39 - СТМ изображения поверхности столбикового слоя после селективного травления пористого оксида.

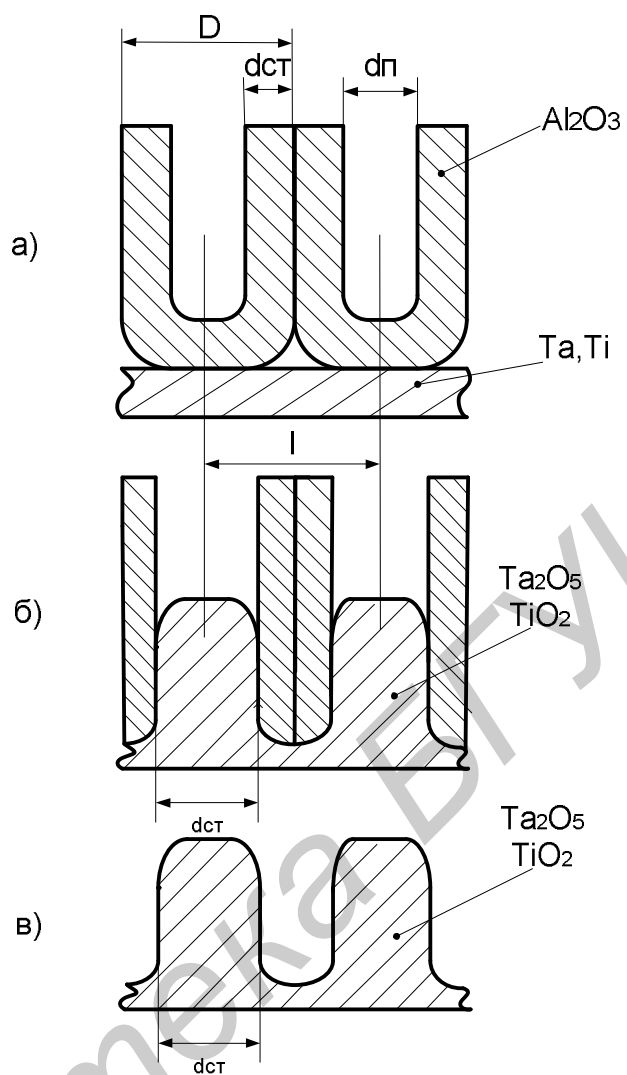


Рисунок 38 - Вид в разрезе ячейки Al_2O_3 после стадии пористого анодирования (а), после стадии формовки (б), после селективного травления Al_2O_3 (в)

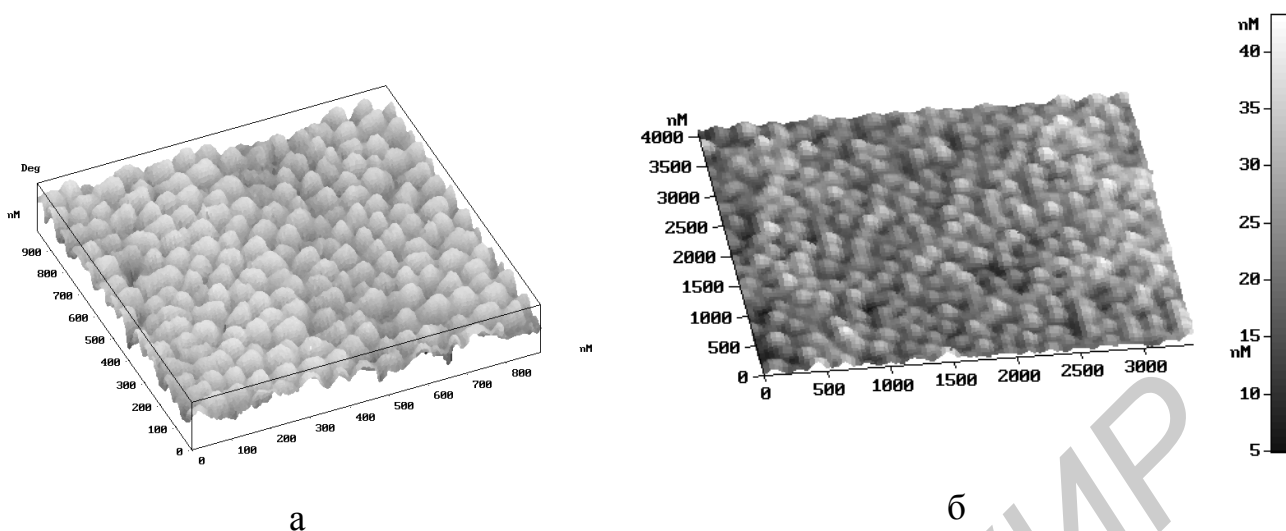


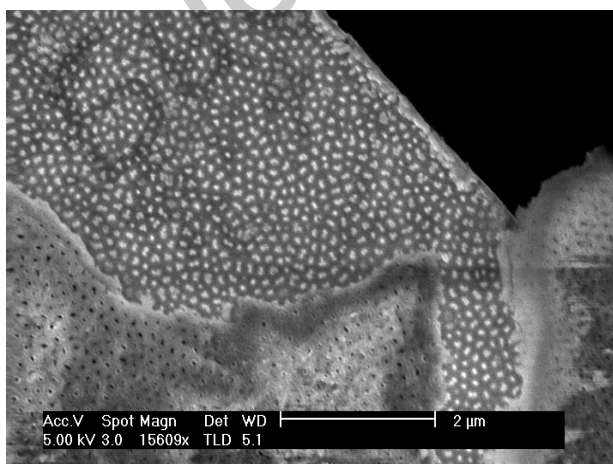
Рисунок 39 - СТМ изображение поверхности столбикового слоя после удаления пористого оксида (а, б)

Исходный образец - матрица ПАОА – имела сквозные поры диаметром 30-50 нм и расстоянием между порами $\sim 140 - 160$ нм. Если использовать пленку Ti в качестве нижнего электрода можно получить столбики TiO_2 по этой же схеме. Но в этом случае при формировании столбиков TiO_2 (стадия формовки) необходимо использовать другой электролит.

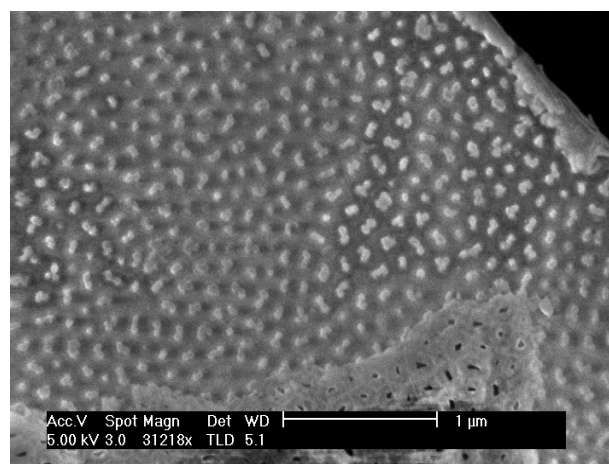
При осаждении буферного слоя Ta процесс анодирования всей многослойной композиции можно проводить в одном электролите. Сначала осуществляется анодирование пленки алюминия с образованием пористой анодной оксидной пленки (ПАОП) Al_2O_3 со сквозными порами (рисунок 38,а). Одновременно формируются столбики Ta_2O_5 за счет анодирования пленки Ta (формовка) через поры в Al_2O_3 (рисунок 38,б). Формовка прекращается после уменьшения тока формовки до некоторого остаточного значения (1% от максимального значения). Процесс формовки можно не проводить, так как столбики Ta_2O_5 появляются уже при напряжении анодирования пленки алюминия. Как показывают экспериментальные данные, вершины таких столбиков имеют непланарную поверхность. Механизм этого процесса подробно рассмотрен в работах [62,63] поэтому в данной главе не рассматривается. Использование буферного слоя из пленки Ta значительно упрощает процесс и кроме того остатки тантала легко окисляются при последующем отжиге.

Аналогичная процедура проводилась с использованием многослойной тонкопленочной композиции Ta-Ni-Al. Замечено, что расслаивание пленок в структуре Ta-Ni-Al (на границах раздела) в процессе формовки может произойти, когда анодируются пленки со слоями Ni больше чем 40 нм. В этом случае при достижении границы раздела Al_2O_3 -Ni ток резко увеличивается, усиливается газовыделение из-за интенсивного растворения пленки никеля и может отслоиться пленка оксида. Если толщина пленки Ni ≤ 40 нм при сквозном анодировании многослойной композиции образуются столбики Ta_2O_5 с частицами никеля на вершинах. При использовании композиции Ta-Al-Ni-Al насквозь анодируется только верхний слой алюминия в композиции Ta-Al-Ni-Al. В этом случае частицы никеля остаются на дне пор оксида из верхнего слоя алюминия, а пленки Ta-Al выполняют функцию проводящего слоя при последующем электрохимическом осаждении.

На рисунке 40 представлены РЭМ-изображения морфологии фрагментов поверхности буферного слоя с островками никеля (светлые точки на рисунке 40, а, б, в) на верхушках столбиков из оксида тантала (рисунок 40,г), после селективного травления оксида алюминия (нижний фрагмент фотографий а, б, в). На рисунке 39 показаны СТМ-изображения поверхности столбиковых структур полученных формовкой пленки тантала через пористый оксид алюминия без никеля, а на рисунке 40 показаны такие же столбики с частицами никеля на вершинках после селективного травления оксида алюминия.



а



б

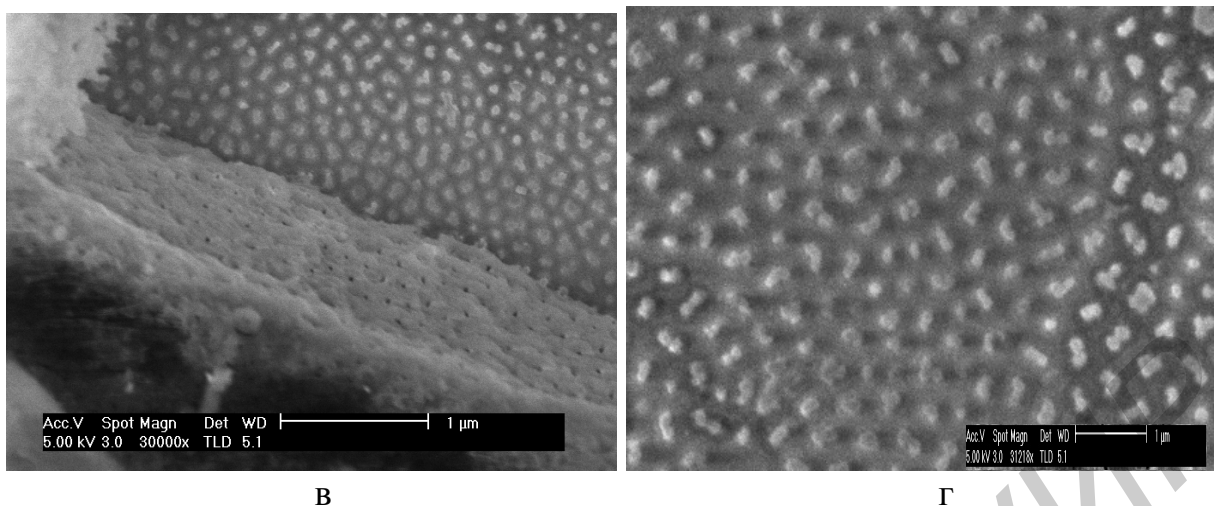


Рисунок 40 - РЭМ изображения морфологии фрагментов поверхности буферного слоя с островками никеля (светлые точки на изображениях а, б, в) на вершущках столбиков из оксида тантала (г), после селективного травления оксида алюминия (нижний области фотографий а, б, в)

Таким образом, в результате анодирования многослойной тонкопленочной композиции образуется слой АОА толщиной около 600 нм с относительно упорядоченной пористой структурой на дне пор которого сформировались столбики Ta_2O_5 с частицами никеля на вершинах. Размер светлых точек на фотографии рисунок 6. соответствует размеру частичек никеля на дне пор и составляет в среднем 23 нм (20-30) нм. Более темные участки вокруг островков никеля соответствуют оксиду тантала, который образовался в процессе создания матрицы из буферного слоя. Размер этих областей примерно равен размеру пор стравленного оксида алюминия, (50-55)нм. Пленка Та, при этом, анодируется не насквозь и после высокотемпературного отжига является проводящим слоем [64,65].

Описанная процедура приводит к локальному формированию нанокластеров никеля на дне пор оксида. Степень дисперсности никелевых частиц на дне пор матрицы определяется не только толщиной исходной пленки металла, но и свойствами пористого оксида. Наличие стенок пор препятствует вымыванию частиц металла, окруженных стенками пор оксидом, в процессе анодирования, а газовыделение из пор способствует заполнению пор при последующем электрохимическом осаждении металла (никеля).

Подобный процесс был описан в работе [66], но вместо пленки никеля авторы использовали пленки железа.

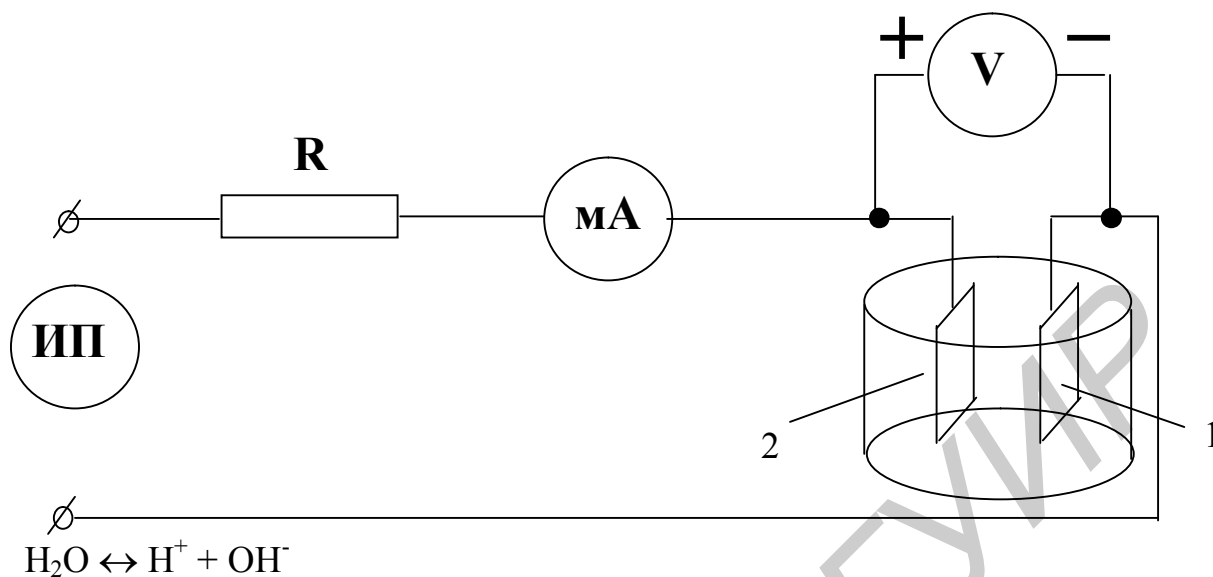
3.2 Процесс электрохимического осаждение магнитных материалов в пористый оксид алюминия

После отработки процесса формирования пористой матрицы анодного оксида алюминия со сквозными порами следующим этапом являлась отработка процесса последовательного электрохимического осаждения в поры системы Co-Cu-Ni. В таблице 3 представлены режимы осаждения металлов в пористый оксид алюминия.

Таблица 3 – Электролиты электрохимического осаждения металлов

Состав	Концентрация, г/л	pH	T°C	Скорость осаждения, мкм/ч
CoSO ₄ ·6H ₂ O	23	9-10	90	16
Гипофосфит натрия	21			
Тартрат натрия	102			
(NH ₄) ₂ SO ₄	80			
NiSO ₄ ·5H ₂ O	28-30		90-92	4-4,5
Ацетат натрия	10-12			
Гипофосфит натрия	8-10			
Тиомочевина, (NH ₂) ₂ CS	0,01-0,02			
CuSO ₄ ·5H ₂ O	6-10	12,2-12,5	18-25	0,4-0,6
Аммоний виннокислый (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	40-50			
Формалин H ₂ CO (37%)	8-10			
NaOH	8-10			
Тиомочевина (NH ₂) ₂ CS	0,01-0,02			
Na ₂ CO ₃	2-4			

Процесс осаждения производился в гальваностатическом режиме при токе $I=1,5\text{мкА}$. На рисунке 41 представлена эквивалентная схема устройства для проведения процесса электрохимического осаждения металлов. В качестве катода использовалась матрица пористого оксида алюминия. В качестве анода – графитовый электрод с развитой поверхностью. Длительность осаждения составляла от 1 минуты до 5 минут для каждого из металлов. Процесс электрохимического осаждения никеля протекал согласно уравнениям



1 - катод; 2 - анод

Рисунок 41 – Принципиальная схема электрохимического осаждения металлов

В процессе исследований установлено, что матрица пористого оксида алюминия при осаждении магнитных и немагнитных материалов заполняется примерно на 1/3 длины пор, на остальную часть глубины приходится осаждение заключительного верхнего слоя никеля. Поэтому при полировке и удалении поверхностного слоя никеля, уменьшается, и толщина самой композитной структуры и составляет примерно 0,3 мкм. Что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями морфологии поверхности и сколов наноструктур.

При проведении исследований процессов осаждения системы магнетик-немагнетик-магнетик помимо отдельных процессов электрохимического и химического осаждения использовался также комбинированный режим, включающий оба этих процесса. Была изготовлена серия образцов, для которых предварительное осаждение магнитного материала осуществлялось методом химического осаждения. Эта операция обеспечивала формирование в порах затравки Co для дальнейшего осаждения системы Co-Cu-Ni. Благодаря этому

осаждение трехслойной системы было наиболее однородным и с большим процентом заполнения пор по поверхности образца.

Для проведения исследований морфологии поверхности структуру подвергали предварительному химическому травлению поверхностный слой никеля в травителе состава: ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,2$) в течение 4 минут, а затем в электролите для селективного удаления матрицы пористого оксида алюминия. Для этих целей использовали селективный травитель оксида алюминия состава:

На 500 г раствора:

CrO_3	30 г
H_3PO_4	105 мл
H_2O	270 мл
Смачиватель СВ-1017-1,52	0,05 мл
$T^\circ\text{C}$	90
Скорость травления, А/мин	1000

Продолжительность травления составила 3 минуты.

Исследования морфологии полученных структурированных слоев показали, что предложенные составы растворов, а также режимы осаждения являются оптимальными для однородного формирования системы магнетик-немагнетик-магнетик в пористой матрице АОА. На базе отработанной технологии формирования регулярной наноразмерной пористой матрицы АОА, а также процессов осаждения в поры магнитных и немагнитных материалов была разработана конструкция тестовых структур и оптимизирован технологический процесс формирования наноструктурированной магнитной среды.

3.3 Исследование электрофизических характеристик структуры магнетик-анодный оксид алюминия

Нанокompозиты были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (электронные микроскопы высокого разрешения JSM-840 и JSM-35), просвечивающей электронной микроскопии (электронный

микроскоп JEM-T6) и атомной силовой микроскопии (зондовый микроскоп фирмы NT-MDT, Россия, SOLVER P47).

Были проведены исследования морфологии поверхности и поперечных сколов образцов пористого оксида алюминия и структуры $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Co-Cu-Ni})$.

С помощью растрового электронного микроскопа были получены микрофотографии поверхности исследуемых образцов. На рисунке 42-44 представлено AFM изображение структур $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Co-Cu-Ni})$ и Co-Cu-Ni после химического травления матрицы пористого оксида алюминия.

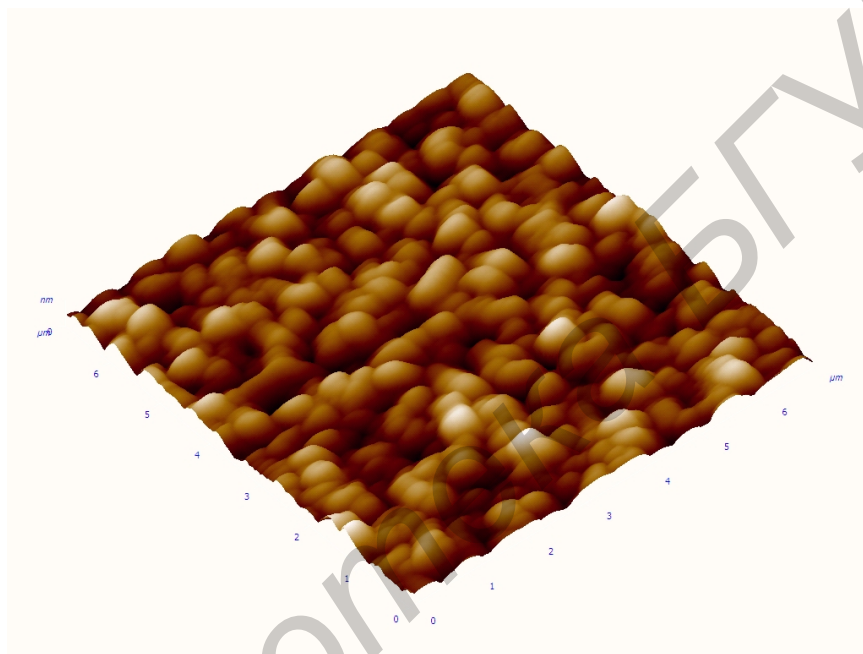


Рисунок 42 - АСМ изображение структуры $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Co-Cu-Ni})$

На полученных микрофотографиях поверхности структуры $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Co-Cu-Ni})$ четко не выявляются многослойные столбики Co-Cu-Ni, внедренные в пористую матрицу оксида алюминия. Однако видно, что минимальный размер элементов структурированной поверхности находится в диапазоне 1-10 нм.

На рисунке 43 приведены фотографии поверхности (а,б) металлических наноточек (Ni-Fe-Co) после стравливания пористого оксида алюминия.

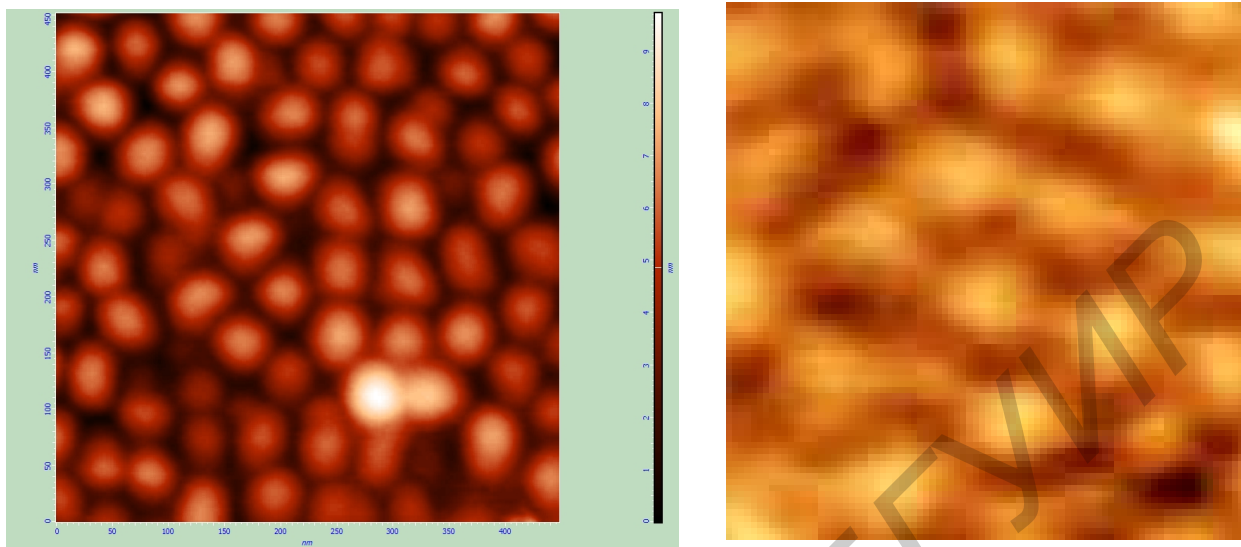


Рисунок 43 - АСМ изображение структуры Co-Cu-Ni после удаления пористой матрицы Al_2O_3 : а) вид сверху; б) вид под углом

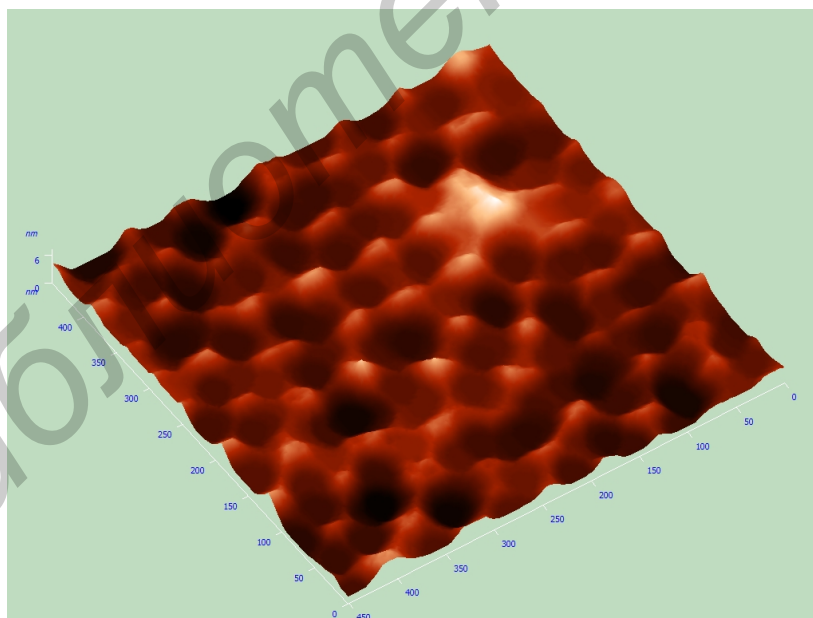


Рисунок 44 - АСМ изображение структуры нанонитей Co-Cu-Ni в матрице пористого АОА

Поперечный скол исходной матрицы пористого оксида алюминия можно видеть на рисунке 45. Структура отличается высокой регулярностью и прямолинейностью пор.

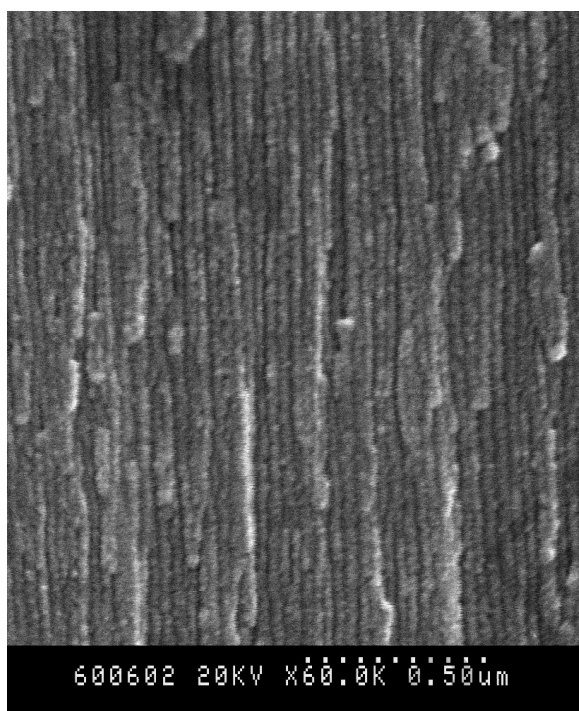


Рисунок 45 – СЭМ изображение поперечного скола исходной матрицы анодного оксида алюминия

Чтобы получить более четкое изображение матрицы столбиков Co-Cu-Ni была стравлена матрица пористого оксида алюминия. Полученные после этого AFM изображения представлены на рисунке 43 и 44. На рисунке 43,а представлен вид сверху, а на рисунке 43, б вид под углом матрицы столбиков Co-Cu-Ni. Матрица отличается регулярностью и однородным расположением на поверхности Si подложки, при этом размер столбиков составляет порядка 10-15 нм.

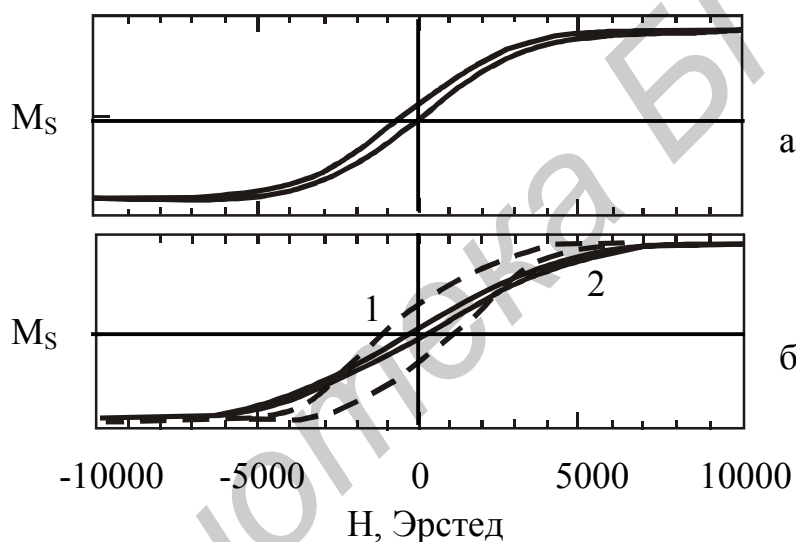
Изучение структурных особенностей магнитных нанонитей представляет сложную задачу. При малой объемной доле нитей метод рентгеновской дифракции оказывается неинформативным. Микроструктуру отдельной нити можно исследовать с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Таким образом, проведенные исследования морфологии поверхности полученных композитов анодный оксид алюминия/магнетик/ немагнетик/магнетик

показали их регулярность и однородность. Отмечена также высокая однородность заполнения пористой матрицы анодного оксида [67].

На полученных структурах матриц нанонитей были проведены исследования магнитных свойств матрицы нанонитей, а также их электропроводность.

На рисунке 46 показаны петли гистерезиса матрицы частиц Co высотой (а) 5 нм и (б) 60 нм. Заметно четкое различие в магнитной анизотропии; чем тоньше Co столбики (длина = 5 нм), тем предпочтительнее анизотропия в плоскости, тогда как более толстые столбики (длина=220 нм) имеют анизотропию за пределами плоскости. Таким образом, магнитная анизотропия ферромагнитных столбиков определяется главным образом их формой.



1- направление магнитного поля перпендикулярно плоскости основания; 2- направление магнитного поля параллельно плоскости основания

Рисунок 46 – Зависимость намагниченности нанонитей Co от напряженности магнитного поля для нанонитей диаметром 50 нм (а), и диаметром 200 нм (б)

Для перпендикулярной магнитной записывающей среды весьма желательно иметь намагниченность M перпендикулярную плоскости мембраны [68].

Для столбикообразного ферромагнитного объекта коэффициенты размагничивания для параллельного и перпендикулярного полей относительно оси столбиков составляют 0 и 2π соответственно. Однако в матрицах нанонитей намагничивание вдоль направления нанонити ведет к перпендикулярному к

плоскости образца намагничиванию. Другими словами в высшей степени желательная перпендикулярная намагниченность проистекает из формы анизотропии матриц нанонитей и является естественным следствием геометрии матрицы ферромагнитных нитей.

В сформированных нанонитях Co-Cu-Ni электроны на практике будут претерпевать усиленное упругое рассеяние (Кулоновское рассеяние) из-за очень высокой концентрации заряженных поверхностных состояний (приблизительно 10^{13} / см^2), которая будет уменьшать подвижность носителей. При этом механизм Элиота-Яфита усиливается. Таким образом, ограничение носителей в нанонити будет способствовать преобладанию этого механизма и таким образом позволит измерить скорость спиновой релаксации, обусловленной только этим механизмом. Затем это позволит проанализировать различные особенности этого механизма в металле, например зависимость скорости релаксации от температуры и электрического поля.

Измеренное сопротивление составляет ~ 200 Ом. На отдельных площадках сопротивление было достаточно низким. Площадь контактной площадки составляла $1\text{мм} \times 1\text{мм}$, при этом концентрация пор 10^{10} см^{-2} . На такой площади должно содержаться 10^8 нанонитей. Значительное сопротивление отдельных участков матрицы можно объяснить не полным заполнением пор матрицы АОА или их прерывностью. Еще одной причиной высокого сопротивления прибора может быть отличие их удельной проводимости от объемного материала. Если предположить, что удельная проводимость σ трехслойной металлической нанонити составляет $\sim 1 \times 10^5$ Ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что на порядок величины меньше значения для типичной удельной проводимости тонких пленок металлов, тогда можно оценить сопротивление отдельной нити по формуле $R_{\text{нить}} = l / (\sigma \cdot A)$. Если $l = 100$ нм, $A = \pi(50\text{нм})^2/4$, тогда получим $R_{\text{нить}} = \sim 509$ Ом [69, 70]. Таким образом, можно сказать, что только примерно 2 нити имеют электрический контакт из всего прибора, поэтому общее сопротивление составляет порядка 200-300 Ом. Это значит, что только одна на 50 миллионов нитей в среднем имеет контакт с обеих концов. Это является уникальным для этих структур.

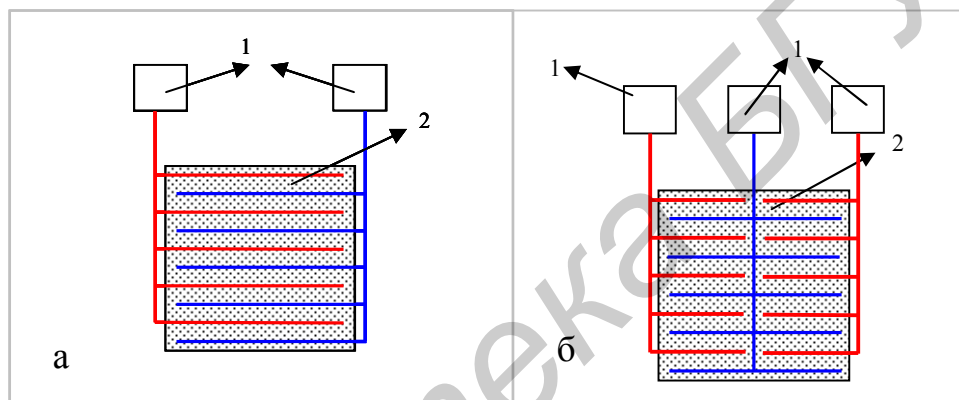
Полученные результаты позволили отработать технологию однородного заполнения пор наноразмерной матрицы АОА.

Библиотека БГУИР

4 Низкоомные электродные системы тестовых структур для устройств записи и хранения информации с высоким быстродействием

4.1 Топология тестовой конструкции наноразмерных элементов с низкоомной электродной системой

В данной работе предлагаются два конструктивно-технологических варианта изготовления тестовых структур опто-спинтронных элементов на основе ферромагнитных слоев, синтезированных в пористом оксиде алюминия. На рисунке 47 представлены схематические изображения конфигурируемых электродов: одного звена (а) – гребенка, их сочетания (б) и обычная конденсаторная структура.

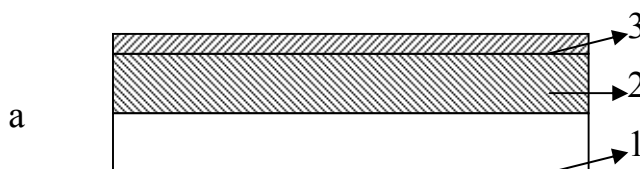


1 – гребенчатые электроды с контактными площадками; 2 – зона формирования многослойной структуры в пористом оксиде алюминия

Рисунок 47 – Схематическое изображение одного звена (а) предлагаемой конструкции электродов тестовых структур и двух звеньев (б)

4.2 Технологический процесс формирования матрицы тестовых наноразмерных элементов на основе структур магнетик-пористый оксид алюминия с системой низкоомных электродов

Схема формирования тестовых образцов с многослойной структурой в пористом оксиде алюминия приведена на рисунке 48.



Библиотека БГУИР

1- подложка; 2- пленка Ta или Ti; 3- пленка Ta-Al, Ta, Al или Ni; 4- слой фоторезиста; 5- слой Al; 6- пористый оксид алюминия; 7- многосегментные наностолбики Ni-Cu-Co

Рисунок 48 – Последовательность технологических режимов формирования тестовых структур магнитной среды, встроенной в пористый оксид алюминия

В качестве подложек используют стандартные (6,04x4,8) см² ситалловые подложки. Отмывка подложек осуществляется с помощью стандартной перекисно-аммиачной обработки (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=3:3:1) с последующей химической обработкой в хромовой смеси; тщательной промывкой в проточной воде и трех сменах дистиллированной воды.

Сначала на подложке (1) формируют металлические слои из пленок Ta (20-30 нм), Ti толщиной 60-80 нм (2), Ta (20-30 нм) -Al (60-80 нм) или Ta (20-30 нм), Al (60-80 нм), Ni (10-15 нм), (3) для формирования нижних проводящих электродов, рисунке 48, а.

Поликристаллические пленки металлов с размерами зерен порядка толщины слоев получали электронно-лучевым распылением в едином вакуумном цикле на установке "Оратория-9" (УРМ 3.279.054). Основные параметры процессов осаждения пленок приведены в таблице 4.

На этом этапе методом обычной фотолитографии задается рисунок нижних электродов тестовых структур.

Таблица 4 - Параметры процессов осаждения пленок титана, алюминия, тантала и никеля

Параметры процесса осаждения	Al	Ti	Ni	Ta
Остаточное давление в вакуумной камере, мм рт.ст.	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁶
Температура подложки, К	390	423	390	523
Ток луча, А	0,45	0,45	0,5	0,5
Напряжение ускорения, кВ	8,0	8,0	8,0	8,0
Скорость осаждения, нм/с	5,0	1,2	1,0	1,5

Затем методом обычной фотолитографии обозначаются области локального формирования слоев Ni, Cu, Co, которые покрываются слоем позитивного фоторезиста, например, марки AZ (4), толщиной 0,8 мкм, рисунок 48,б. Далее электронно-лучевым методом осаждается слой Al (5), толщиной 2,0-2,5 мкм, рисунок 48, в, для формирования из него пористого оксида алюминия.

Методом двухступенчатого анодирования формируется упорядоченная матрица из пористого оксида алюминия (6) на всей поверхности образца, рисунок

48,г. Двухстадийное пористое анодирование Al проводили в 4 %-ном водном растворе щавелевой кислоты. На первой стадии формировали пористый оксид алюминия при напряжении анодирования 30В и температуре электролита 10°C толщиной порядка 2,0 мкм [71].

Затем его химически удаляли в селективном травителе состава: 35 мл/л 85 %-ной H_3PO_4 + 20 г/л CrO_3 при температуре $(80\pm 2)^\circ C$. На второй стадии анодирование оставшейся пленки алюминия проводили насквозь до полного окисления верхней пленки алюминия в том же режиме. В результате образуется оксид толщиной порядка 0,5 мкм с упорядоченной структурой.

По достижении фронтом анодирования поверхности никеля под воздействием приложенного электрического поля ионизированный кислород, доставляемый к барьерному слою анионами электролита восстанавливался до молекулярного кислорода, в результате чего начиналось газовыделение с поверхности барьерного слоя. Электроны из нижнего слоя, при этом, туннелируют через барьерный слой (через образовавшиеся при газовыделении наноканалы), которые с течением времени постепенно увеличиваются в размерах и через них начинает проходить ионизированный кислород и анионы электролита. Эти анионы взаимодействуют с никелем под порами. В этом месте образуется молекулярный кислород, который, накапливаясь, выходит на поверхность, расширяя наноканалы. На поверхности никеля в месте контакта с электролитом под каждой порой происходило электрохимическое растворение никеля, так как никель не анодируется в данных условиях. Однако так как толщина пленки никеля очень маленькая (10-15 нм), оксид алюминия не отслаивался от подложки, а частицы никеля оставались над барьерным слоем с множеством каналов проводимости и служили затравкой при электрохимическом осаждении пленок Ni, Cu, Co [72,73].

После этого осуществляется удаление областей над фоторезистом (взрывная фотолитография) кипячением в смеси диметилформамид + моноэтаноламин, рисунок 48,д. В результате образуется структура, состоящая из проводящих алюминиевых электродов (нижние электроды тестовых структур) с областями оксида алюминия (7), в которые будут локально осаждаются пленки Ni, Cu, Co.

Наблюдения в сканирующем электронном микроскопе показывают, что магнитные структуры, сформированные на дне пор такого носителя, образуют упорядоченную матрицу.

Далее осуществляется химическое или электрохимическое осаждение пленок Ni, Cu, Co. Для осаждения металлов в поры пористой матрицы были исследованы методы химического и электрохимического осаждения Ni, Co и Fe на дно пор оксида.

В качестве электролитов для химического осаждения Ni и Co использовали составы, приведенные в таблице 5. В основе процесса лежит реакция восстановления ионов никеля из его солей с помощью гипофосфита натрия (или других восстановителей) в водных растворах. Химическое осаждение железа не практикуется.

Таблица 5 - Составы электролитов и режимы химического осаждения Ni и Co

Тип электролита	Составные компоненты	Количество, г/л	pH	T, °C
Электролит №1 (для осаждения Ni)	Сульфат никеля	28-30	4-4,5	90±2
	Ацетат натрия	10-12		
	Гипофосфит натрия	8-10		
	Тиомочевина (стабилизатор)	0,01-0,02		
Электролит №2 (для осаждения Co)	Сульфат кобальта	23-25	9-10	90±2
	Гипофосфит натрия	20-22		
	Тартрат натрия	100-102		
	Сульфат аммония	80-82		

Для электрохимического осаждения металлов использовали электролиты, представленные в таблице 6 и режимы с малой постоянной катодной плотностью тока. Данные режимы позволяют проводить процессы электрохимического осаждения с малой скоростью и более точно контролировать толщину осажденного слоя.

Осаждение металлов происходит, как правило, неравномерно, т.е. не во всех порах. Поэтому использовали оксиды небольшой толщины (до 0,5 мкм) и дополнительное расширение пор при химическом травлении барьерного оксида на

дне пор. Наилучшие результаты были получены при комбинации двух методов: химического и электрохимического методов осаждения. В данном варианте островки электрохимически осажденных частиц Ni образуют упорядоченную структуру равномерно расположенных на подложке островков примерно одинаковой формы и размеров, как показано на рисунке 49.

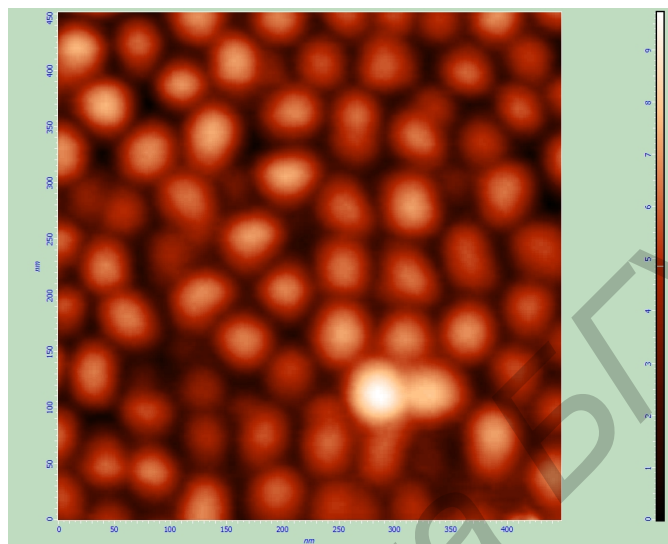


Рисунок 49 – АСМ изображение частиц никеля после удаления матрицы пористого АОА

Таблица 6 - Составы электролитов и режимы электрохимического осаждения Ni, Co, Fe

Тип электролита	Составные компоненты	Количество, г/л	pH	T, °C	Плотность тока, mA/cm ²
Электролит №1 (для осаждения Ni)	Сульфат никеля	140--200	5,0-5,8	18±2	0,5-2,0
	Хлорид никеля	30-40			
	Сульфат натрия	60-80			
	Борная кислота	23-40			
Электролит №2 (для осаждения Co)	Сульфат кобальта	300	5,0-6,0	40±5	10-15
	Хлорид натрия	20			
	Борная кислота	40			
Электролит №3 (для осаждения Fe)	Сульфат железа	150		18-25	1,0-1,5
	Хлорид железа	75			
	Сульфат аммония	120			
	Оксалат аммония	8			

Кроме того при электрохимическом заполнении пор цилиндрическая структура пор способствует увеличению фактора заполнения, отнесенного к объему (для плотной упаковки полых сферических тел он равен 74%, а для цилиндрических достигает 91%). Линейная структура упорядоченной системы пор способствует более быстрому внедрению частиц металла в электрохимических и химических процессах заполнения пор. Таким образом, равномерность заполнения матрицы и толщина осаждаемых пленок определяются до получения многослойной структуры упорядоченной структурой носителя (пористого оксида алюминия). В результате увеличивается равномерность заполнения пор в процессе электрохимического осаждения.

Заключительной операцией формирования тестовых образцов является формирование верхних электродов (в случае конденсаторной структуры) методом вакуумного осаждения пленок никеля или алюминия толщиной 0,6 – 0,8 мкм через маску с отверстиями [74].

Для формирования омического и низкоомного контакта к активным элементам микроэлектроники используется отработанный метод, который заключается в термическом отжиге структур в печи (450°C, 1 час) или разновидности быстрого термического отжига (600°C, 30 с) в атмосфере азота. В данном случае проводили термический отжиг образцов при температуре 450°C в течение 30 мин на воздухе. Термический отжиг в присутствии переходного металла также способствует улучшению электрического контакта.

Кроме того, ввиду особенностей исследуемых структур (проводящие каналы находятся непосредственно на подводящих ток электродах), материал верхнего электрода (для конденсаторных структур) должен удовлетворять ряду требований:

- не должен образовывать проводящих каналов между электродами;
- иметь близкий к Al_2O_3 коэффициент термического расширения;
- не должен смачивать поверхность оксида алюминия.

Для снижения контактного сопротивления между матрицей и металлом верхнего электрода перед осаждением верхнего электрода осуществляли ионную очистку поверхности. Верхний электрод получали магнетронным или электронно-

лучевым осаждением пленки алюминия. В качестве материала верхнего электрода можно использовать также пленки Ti, Au, Pt, Pd, Ni и их комбинации.

Конечная архитектура образцов представляет собой: тонкопленочная композиция тантал - алюминий - никель - планаризованный оксид алюминия с осажденными пленками Ni, Cu, Co – локализованные контакты из пленки алюминия. Такие тестовые структуры пригодны для исследования различных электрофизических параметров композиционных материалов.

Анализ литературных данных показал, что для разработки тестовой структуры и методики измерения проводимости многослойных структур в пористом оксиде алюминия наиболее близкими являются данные, представленные в работе [75] этой работе анализируются результаты исследования электрических свойств Ge нанопроволок толщиной от 50 до 100 нм, встроенных вертикально в диэлектрическую матрицу из анодированного оксида алюминия (ААО). Измерения проводимости Ge нанопроволок с помощью макроконтантного подсоединения и измерения, отдельных нанопроволок дали близкие значения величин проводимости и вольтамперные характеристики, указывающие на наличие омических контактов в обоих случаях. Это говорит о правомерности использования схем с участием массива элементов, вместо отдельных объектов измерения (отдельных нанотрубок). Такой вариант измерений значительно облегчает аппаратное оформление эксперимента и упрощает конструирование тестовой структуры за счет использования макроскопических геометрических параметров.

Теоретический анализ литературных данных и собственные экспериментальные результаты, полученные на предыдущих этапах работы, позволили разработать тестовые структуры для исследования электрофизических свойств массивов многосегментных нитей Ni, Cu, Co, встроенных в упорядоченный оксид алюминия.

Решение технологических задач по интеграции опто-спинтронных элементов в стандартный технологический процесс кремниевой электроники с помощью тестовых структур является первостепенной задачей при реализации конкретных устройств нанoeлектроники. Поэтому тестовая структура разрабатывалась с учетом

необходимости интегрального исполнения тестового устройства и в последующем опто-спинтронных элементов.

Критическим параметром является толщина пленки осаждаемых металлов (электродов), которые должны удовлетворять следующим условиям:

- 1) обеспечение стабильного протекания тока с минимальным вкладом собственного сопротивления;
- 2) уменьшение роли контактного сопротивления возникающего в области контакта с электродом.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что данным условиям удовлетворяют осажденные магнетронным или электронно-лучевым распылением пленки алюминия толщиной 100-200 нм (верхний электрод) и пленки алюминия и/или алюминий-никель той же толщины (нижний электрод).

Пленки имеют поликристаллическую структуру с размером зерен порядка толщины слоев. Степень дисперсности образовавшегося слоя, определяющая площадь контакта, зависит не только от толщины пленки, но и свойств пористого оксида. В процессе вакуумного осаждения на пористый носитель частицы металла диффундируют в поры на определенную глубину, зависящую от диаметра пор и теоретически равную $L=2d_p$ [74]. Практически для используемых матриц с аспектным отношением больше 1 металл на дне поры не обнаружен, а глубина проникновения металла в поры на поверхности значительно меньше теоретической, так как при толщине пленки порядка (20-30) нм происходит «захлопывание» пор. Теоретически захлопывание пор должно происходить, когда толщина осаждаемого слоя на стенке поры станет равной радиусу поры [75].

Схематическое изображение разработанных тестовых структур, предназначенных для проведения макроконтатных измерений для больших групп элементов, показаны на рисунке 50.

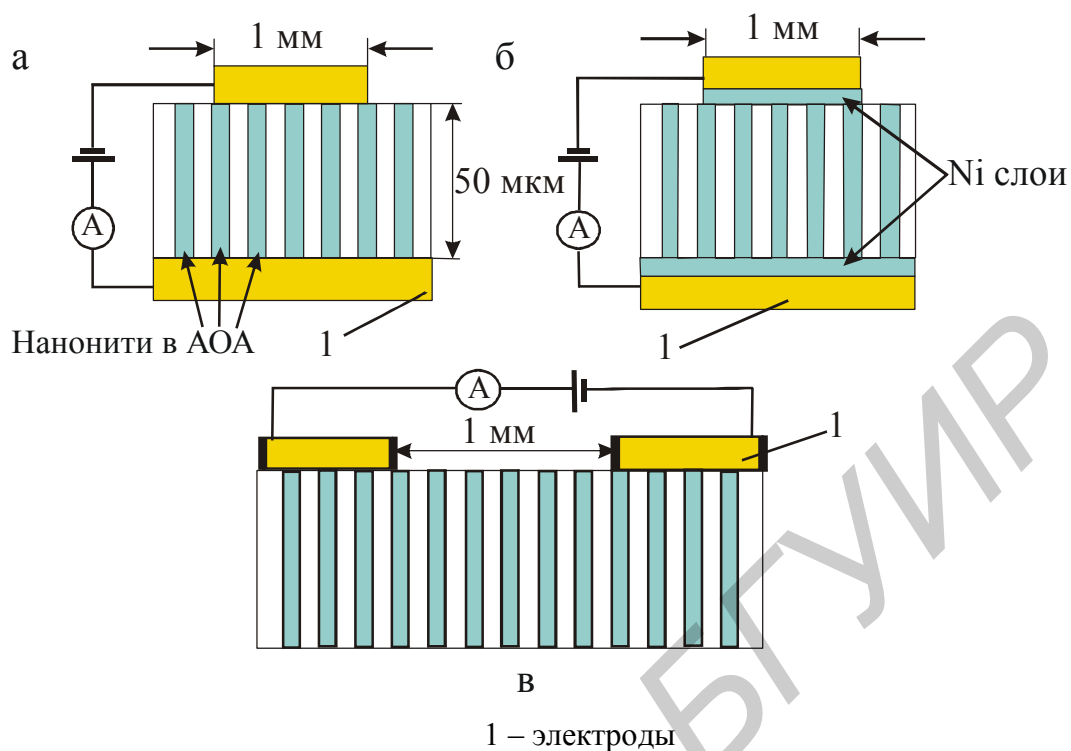


Рисунок 50 - Схемы формирования контактов к матрице элементов в тестовых структурах для исследования электрофизических свойств:

В разработанных тестовых структурах достигается интеграция массивов элементов в вертикально (а, б) или горизонтально (в) выстроенный массив электродов достаточно больших размеров с помощью стандартных технологических операций: вакуумное осаждение тонких пленок металлов, фотолитография, полировка (для формирования плоской поверхности и образования контакта с отдельными фрагментами структуры).

4.3 Основные электрофизические характеристики тестовых структур магнетик-анодный оксид алюминия

Исследовались электрические характеристики полученных тестовых структур магнетик/анодный оксид алюминия. Вольтамперная характеристика, полученная с использованием разработанной конструкции (рисунок 50), демонстрирует типичное омическое поведение при комнатной температуре, однако удельное сопротивление слегка растет по мере увеличения подаваемого напряжения (2030 Ом при 0.05В до

2080 Ом при 0.35В). Такой эффект можно приписать эффекту Джоулева нагрева. Джоулев нагрев, который может повысить локальную температуру нанонитей, непосредственно связан с суммарным током, протекающим через резистивную структуру согласно уравнению

$$B = I^2 \rho / S^2, \quad (6)$$

где B – плотность джоулевой мощности, а I , ρ и S – ток, удельное сопротивление и площадь поперечного сечения, соответственно. Поэтому относительно низкое сопротивление при более низких температурах, которое достигается уменьшением теплового рассеяния электронов, обеспечивает более высокую плотность тока, что в свою очередь может увеличить джоулев нагрев при том же самом напряжении в сравнении с более высокими температурами. Понимание такой взаимосвязи между сопротивлением и приложенным напряжением является важным для структур на основе нанонитей, поскольку стабильное значение сопротивления несет ответственность за надежную работу прибора.

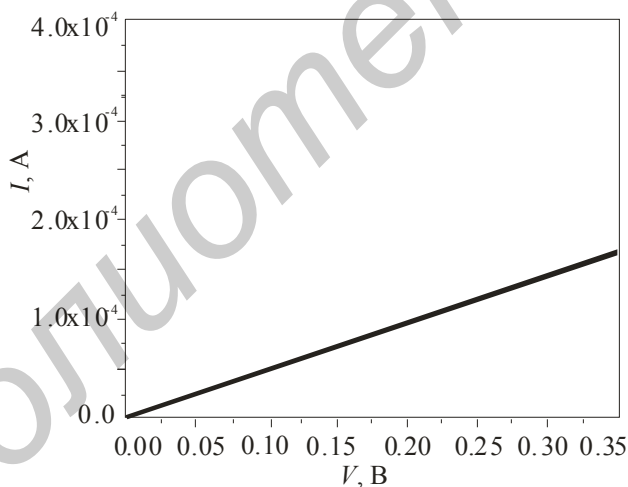


Рисунок 51 - Вольтамперная характеристика нанонитей никеля диаметром 30 нм, полученная при комнатной температуре

Сформированные массивы нанонитей можно рассматривать, как однодоменные образования. Для однодоменных частиц в отсутствие приложенного поля магнитные моменты предпочтительно направлены вдоль оси легкого намагничивания. Если магнитные моменты не параллельны друг другу, энергия обменного взаимодействия растет.

Установлено, что присутствие матрицы пористого оксида алюминия изменяет форму петель гистерезиса. В то время как коэрцитивная сила сплошной пленки Ni составляет 39 Эрстед, коэрцитивная сила для пористой матрицы с порами, заполненными никелем составляет 107 Эрстед при диаметре пор 35 нм и 126 Эрстед при 62 нм, соответственно. Такое увеличение можно приписать явлению закрепления стенок доменов нанопорами. Такое изменение согласуется с взаимосвязью между коэрцитивной силой и степенью упаковки. Коэрцитивная сила следует закону $H_c \propto 1/(D-d)$ (рисунок 52), что согласуется с данными [76,77]. Это объясняется тем, что более сильный закрепляющий эффект ожидается при уменьшении межпорного расстояния ($D-d$). Следовательно необходимо более сильное поле, чтобы преодолеть эффект закрепления, порождаемый нанопорами. Этот факт открывает возможность контроля коэрцитивной силы путем варьирования диаметром пор и межпорным расстоянием.

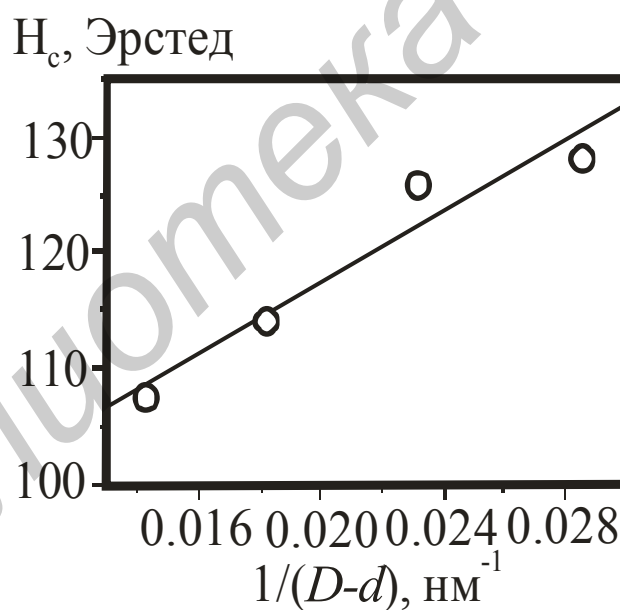
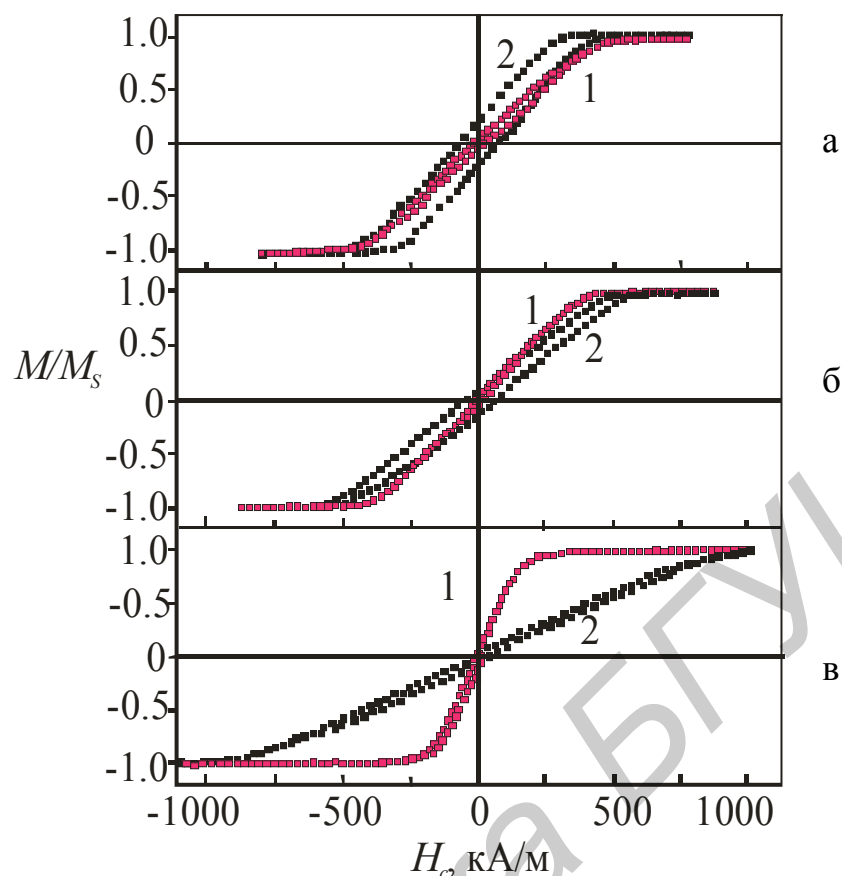


Рисунок 52 – Зависимость коэрцитивной силы многосегментных нанонитей Ni-Cu-Co от величины, обратной разности межпорного расстояния пористой матрицы и диаметра пор



1- поле перпендикулярно оси нити; 2- поле параллельно оси нити

Рисунок 53 - Кривые зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для нанонитей Ni-Cu-Co диаметром 40 нм (а), 50 нм (б), 60 нм (в)

Из рисунка 53 видно, что требуются весьма сильные поля для насыщения матриц АОА-магнетик из-за сильного магнитостатического взаимодействия между нитями. В результате увеличения диаметра нанонитей намагниченность вдоль оси легкого намагничивания постепенно меняет перпендикулярное направление относительно оси нанонитей на параллельное.

Таким образом исследования позволили установить закономерности изменения магнитного взаимодействия между нанонитями, встроенными в пористую матрицу анодного оксида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований были получены следующие основные результаты. Проведен патентно-информационный анализ в области создания устройств записи и хранения информации, основанных на использовании наноструктурированных магнитных сред. Поиск показал, что при формировании магнитной записывающей среды используются пористые наноразмерные матрицы различных материалов, таких как пористый кремний, пористые полимерные матрицы, а также матрицы на основе анодного оксида алюминия. В настоящее время накоплен достаточный материал по методам формирования регулярных матриц с заданным размером пор [15-17]. Такие матрицы обладают рядом преимуществ, описанных выше. В качестве магнитных материалов наиболее привлекательными свойствами обладают такие материалы, как Co и Ni [18-21], а немагнитный материал – это, как правило, медь. Произведен анализ различных вариантов интеграции наноструктурированных магнитных сред в устройства записи и хранения информации. Опираясь на такой анализ, был осуществлен выбор нескольких вариантов низкоомных электродных систем.

Разработана модель переноса носителей заряда в изолирующей матрице пористого оксида алюминия со встроенными столбиками Ni-Cu-Co, Ni-Cu-Ni диаметром 10-60 нм. Установлен критический параметр получения максимальной магнитной восприимчивости (аспектное отношение~10) для формирования однодоменных магнитных наностолбиков в порах ПАОА [55,60].

Для осуществления осаждения структуры магнетик-немагнетик-магнетик, используемой в качестве магнитной записывающей среды, были проведены исследования в области формирования регулярных структур пористого оксида алюминия [15,16,69,70]. Отработана технология локального формирования нанокластеров никеля на дне пор оксида алюминия, а также технология однородного осаждения многосегментных нанонитей. Установлено, что степень дисперсности никелевых частиц на дне пор матрицы определяется не только толщиной исходной пленки металла, но и свойствами пористого оксида.

Разработана топология тестовой конструкции наноразмерных элементов с низкоомной электродной системой на основе тонкопленочных композиций Ta-Al, Ta-Ni-Al. В разработанных тестовых структурах достигнута интеграция массивов элементов в вертикально или горизонтально выстроенный массив электродов достаточно больших размеров с помощью стандартных технологических операций [70-72].

На базе полученных экспериментальных закономерностей и теоретического моделирования процессов спин-зависимого туннелирования носителей заряда в системе магнетик-диэлектрик (немагнетик)-магнетик разработан низкотемпературный технологический процесс формирования магнитной среды, которая позволит существенно повысить плотность записи информации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bate, G. The future of digital magnetic recording on flexible media // The radio and electronic engineer. – 1980. - V.50, No. 6. - P.283-290.
2. Nielsch, K., Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays / R.B. Wehrspohn, J. Barthel // Appl. Phys. Lett. / - 2001. – Vol. 79, No. 9/ - p.1360 – 1362.
3. Weller, D. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording / A. Moser // IEEE Trans. Magn. - 1999.-V.MAG-35. - P.4423 - 4439.
4. Fisher, R.D. Vertical recording brings disk drives standing-room-only densities / J. Taranto // Electronics. - 1982, - V. 55, No.19. – P.131 -135.
5. Казаков, В.Г. Процессы перемагничивания и методы записи информации на магнитных пленках // Сорос. образ. журнал. – 1997. - №11. –С. 99-106.
6. Khizroev, S. Perpendicular magnetic recording: Writing process / D. Litvinov //J. Appl. Phys. - 2004. – V.95, N9. – P.4521-4537.
7. Kaitsu, I. Ultra high density perpendicular magnetic recording technologies / R. Inamura, J. Toda // Fujitsu Sci. Tech. J. – 2006. – V.42, N2. – P.122-130.
8. Sbiaa, R. Patterned Media Towards Nano-bit Magnetic Recording: Fabrication and Challenges / S. N. Piramanayagam // Recent Patents on Nanotechnol. - 2007. – V.1. - P.29-40.
9. Phan, M.-H. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications / H.-X. Peng // Progress in Mater. Sci. – 2008. – V.53. – P. 323–420.
10. Uwazumi, H. CoPtCr-SiO₂ granular media for high density perpendicular recording // IEEE Trans. Magn. - 2003. - V. 39. - P.1914-1918.
11. Sun, L. Tuning the properties of magnetic nanowires / Y. Hao, C.-L. Chien, P. C. Searson // IBM J. Res. and Dev. – 2005. - V. 49, N. 1. –P.79-102.
12. Choi, C. E. Enhanced magnetic properties of bit patterned magnetic recording media by trench-filled nanostructure / D. Hong, Y. Oh, L. Chen, S.-H. Liou, S. Jin // CMRR Report N32. - 2009.
13. Masuda, H. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask / M. Satoh // Jpn. J. Appl. Phys. - 1996. - V. 35. - P. L 126- 129.

14. Balakrishnan, S. Fabrication of self-organized metal nanowire array using porous alumina template for off-chip interconnects / V. Kripesh, S. C. Chong // *Int. J. of Nanoscience*. - 2006. - V. 5, N.4-5. – P.453-458.
15. Outkina, E. A.. Formation and properties of thin-film composites vanadium oxide/porous anodic aluminum oxide / A. I. Vorobyova, A. A. Khodin // *Russian Microelectronics*. – 2010. - V. 39, No. 4. - P. 274–281.
16. Sokol, V. A. Magnetic/anodic dielectric nanostructures for information processing elements / Vorobyova A. I., Outkina E. A. // *Nonstoichiometric Compounds: Int. Conf.*, - Jeju Island (Korea) March 8-13, 2009.
17. Ross, C. A. Patterned magnetic recording media // *Annu. Rev. Mater. Res.* - 2001.- V.31. –P.203–35.
18. New, R. The future of magnetic recording technology // *Hitachi Global Storage technology*. – 2008. – N3.
19. She, G. Electrodeposition of one-dimensional nanostructures / L. Mu, W. Shi // *Recent Patents on Nanotechnology*. – 2009. - V. 3, No. 3. – P.182-191.
20. Fu, J. Electroplating of metal nanotubes and nanowires in a high aspect-ratio nanotemplate / S. Cherevko, C.-H. Chung // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V.10. – P. 514–518.
21. Choi, J. Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina / R. B. Wehrspohn, U. Gösele // *Electrochim. Acta*. – 2005. – V.50. – P. 2591–2595.
22. Liu, L.-F. Enhanced ionic conductivity of AgI nanowires/AAO composites fabricated by a simple approach / S.-W. Lee, J.-B. Li, et al. // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P. 495706- 495713.
23. Nakamura, K. Present status and future prospect for magnetic recording media // *Fuji electric rew.* – 2005. - V.52, N2. – P.28-30.
24. Lupu, N. Electrodeposited nanowires and their applications / N. Lupu. - *INTECH: Croatia*, 2010. - 228 p.

25. Yasui, K., Patterned magnetic recording media using anodic porous alumina with single domain hole configurations of 63 nm hole interval / T. Morikawa, K. Nishio, H. Masuda // *Jpn. J. of Appl. Phys.* - 2005. - V.44, N.12-15. - PP. L469-L471.
26. Воробьева, А. И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук.* - 2009. - Т. 179, № 3. - С. 243-253.
27. Krishnan, R. Monodomain high-aspect-ratio 2D and 3D ordered porous alumina structures with independently controlled pore spacing and diameter / C.V. Thompson // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 988-992.
28. Lee, W. Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization / J.C. Kim // *Nanotechnology.* - 2010.- V.21. - P.485304-312.
29. Masuda, H. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. – V.71. – P.2770-2772.
30. Yin, A. J. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition / J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, J. M. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 1039 – 1041.
31. Metzger, R. M. Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina / V. V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benakli, W. D. Doyle // *IEEE Trans. Magn.* – 2000. – V. 36(1). P. 30 – 35.
32. Crouse, M. M. Nanoporous alumina template with in situ barrier oxide removal, synthesized from a multilayer thin film precursor / A. E. Miller, D. T. Crouse, A. A. Ikram // *J. Electrochem. Soc.* - 2005. – V. 152(10). – P. D167 – D172.
33. Foong, T. R. B. Origin of the bottlenecks in preparing anodized aluminium oxide (AAO) templates on ITO glass / A. Sellinger, X. Xu // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2(11). P. 2250 – 2256.
34. Shingubara, S. Fabrication of ultra high density magnetic recording media using self-organized porous alumina nanohole array / T. Yamashita, H. Mori, S. Maruo, et al. // *Sci. and Technol. Reports of Kansai Univ.* – 2009. – N51.
35. Park, H. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration / K. Andrew, L. Lim, A. Paul et al. // *Appl. Phys. Lett.* - V.75, N2. – 1999.

36. Stepanyuk, S.A. Magnetism and structure of atomic-size nanocontacts / L. Klavsyuk, W. Hergert, A. M. Saletsky, P. Bruno, I. Mertig // *Phys. Rev. B.* - 2004. – V. 70. P. 195420-4.
37. Alaca, B. E. Integration of one-dimensional nanostructures with microsystems: an overview // *Int. Mater. Rev.* - 2009. – V.54, N 5. – P.245-282.
38. Segal Electrochemical memory having cell selection circuitry constructed with nanotube technology: Pat. USA 6643165B2: G11C 11/00 / опубл. 11. 04. 2003.
39. Magnetic recording media having self organized magnetic arrays: Pat. USA 7041394B2: G11B 5/64 / D. K. Weller, N. Deeman, R. J. Marinus van de Veerdonk (USA); опубл. 05.09.2006.
40. Magnetic recording media and method for manufacturing the same: Pat. USA 6852431B2: G11B 5/66 / K. Fukutani, T. Den; опубл. 02.02. 2005.
41. Masuda H., Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina / H. Yamada, M. Satoh, M. Nakao, T. Tamamura // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V.71. – P.2770.
42. Hangarter, C.M. Hierarchical magnetic assembly of nanowires / Y. Rheem, B. Yoo, E-H. Yang, N.V. Myung // *Nanotechnology.*- 2007. – V.18. –P. 205305-7.
43. Ventura, J.. Nanoscopic processes of current-induced switching in thin tunnel junctions / J. P. Araújo, J. B. Sousa, Y. Liu, Z. Zhang, P. P. Freitas // *IEEE Trans. on Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 5, No. 2. – P. 142-148.
44. Strijkers, G. J. Magnetic Nanostructures, an experimental study of structural, magnetic and transport properties / Thesis. - Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 1999. – 139 p.
45. Ha, S.-S. Tendency of temperature on nano-pillar for spin transfer torque memory / C.-Y. You // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 2007. –V.204. –P.3962-3965.
46. Iwaki, Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process / T. Y. Kakiyama, et al. // *J. Appl. Phys.* - 2003. – V.94. – P. 6807.
47. Sorensen, C. M. Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry. Ed.: K. J. Klabunde, Wiley-InterScience Publ., New York, 2001.

48. Gao, X. Colloidal stable silica encapsulated nano-magnetic composite as a novel bio-catalyst carrier / K. M. K. Yu, K. Y. Tam, S. C. Tsang // Chem. Commun. - 2003. – P.2998.
49. Wu, M. Structure and magnetic properties of SiO₂-coated Co nanoparticles / Y. D. Zhang, et al. // J. Appl. Phys. - 2002. – V.92. – P. 491.
50. Nogue, J. Exchange bias in nanostructures / J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J. S. Munoz, M. D. Baro // Phys. Reports. – 2005. – vol. 422. – P. 65-117.
51. Ha, S.-S. Effect of the resistance-area product on the temperature increase of nanopillar for spin torque magnetic memory / K.-J. Lee, C.-Y. You // Current Appl. Phys. - 2010. – V.10. –P. 659–663.
52. Luo, J. K. Effects of process conditions on properties of electroplated Ni thin films for microsystem applications / M. Pritschow, A. J. Flewitt, S. M. Spearing et al. // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V.153, N10. –P. D155-D161.
53. Selmeyer, D. J. Magnetism of Fe, Co, and Ni nanowires in self-assembled arrays / M. Zhang, R. Skomski // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – vol. 13 – p. R433 - R460.
54. Sun, L. Tuning the properties of magnetic nanowires / Y. Hao, C.-L. Chien, P.C. Searson // IBM J. Res. and Dev. – 2005. - V. 49, N. 1. - P.79-102.
55. Khodin, A. Magnetic nanocomposites in porous anodic alumina / A. Vorobyova, E. Outkina // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Minsk, Belarus / Editors V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin.: World Sci. Publishing. 2009. –P.467-470.
56. Chen, M. Tuning the response of magnetic suspensions / L. Sun, J. E. Bonevich, D. H. Reich, C. L. Chien, P. C. Searson // Appl. Phys. Lett. – 2003. – vol. 82 – P. 3310-3312.
57. Masuda H., Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / Fukuda K. // Science. - 1995. - V. 268. - P. 1466–1468.

58. Vorobyova, A. Study of pillar microstructure formation with anodic oxides / Outkina E. // *Thin Solid Films*. - 1998. - V.324. - P.1-10.
59. Sokol, V. SEM investigation of pillared microstructures formed by electrochemical anodization / A. Vorobyova, E. Outkina // *Appl. Phys. A*. - 1998. - V.67. - P.487-492.
60. Воробьева, А.И. Исследование механизма самоорганизации при формировании самоупорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия / Е. А. Уткина, А. А. Ходин // *Микроэлектроника*. – 2007. - Т. 36, № 6. - С. 437–445.
61. Воробьева, А. И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. - 2010. - Т. 180, № 3. - С. 265-288,
62. Сокол, В. А., Формирование наноразмерной структуры пористый анодный оксид алюминия/магнетик/немагнетик/магнетик / А. И. Воробьева, Е. А. Уткина // *НАНО-2008-Наноструктурные материалы: матер. 1-й межд. науч. конф., Минск, 22-25 апреля 2008г. / Беларусь-Россия-Украина, 2004. - С.597-598.*
63. Воробьева, А. И., Метод электрохимического формирования тонкопленочных наноструктур магнетик-анодный диэлектрик для применения в индикаторах с полевой эмиссией / Е. А. Уткина // *Перспективные дисплейные технологии: матер. 16 межд симпоз., г.Логойск, 4-8 февраля 2008 г. / Беларусь. 2008. – С.88.*
64. Maschmann, M. R. Vertical single- and double-walled carbon nanotubes grown from modified porous anodic alumina templates // *Nanotechnology*. - 2006. – V.17. - P. 3925–3929.
65. Shoso Shingubara // *Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates J. Nanopart. Res.* – 2003. - V.5. – P.17–30.
66. Chi G., Preparation and characterization of Fe nanowire arrays embedded in porous anodic aluminium oxide templates / S. Yao // *Chinese J. Ch. E.* – 2004. - V.12, N2. – P.315-318.

67. Zeng, H. Enhancement of the coercivity of electrodeposited nickel nanowire arrays / R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D.J. Sellmyer // *Phys.Rev.* - 2002.–V.B65. - P.134426.
68. Zeng, H. Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter / M. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D. J. Sellmyer // *J. Appl. Phys.* –2000. - V.87.- P.4718.
69. Сокол, В. А., Формирование нанопористой матрицы анодного оксида алюминия / А. И. Воробьева, Е. А. Уткина // *Доклады БГУИР.* – 2006. - №5. - С.62.
70. Уткина, Е. А. Формирование и свойства тонкопленочных композитов оксид ванадия/пористый анодный оксид алюминия / А. И. Воробьева, А. А. Ходин // *Микроэлектроника.* - 2010. - Т. 39, № 4. - С. 295–302.
71. Ходин, А. А. Пленки диоксида ванадия с наностолбиковой морфологией на ориентирующих подложках / В. Б. Залесский, Е. А. Уткина, А. И. Воробьева // *Лазерная физика и оптические технологии: матер. VIII междунар. конф., г. Минск, 27–30 сентября 2010 г. / ИФ НАН Б.* – 2010.
72. Воробьева, А. И. Особенности формирования верхнего электрода к диэлектрику туннельной толщины / Е. А. Уткина // *Изв. Бел. Инж. академии.* - 2005. - № 1(19)/5. - С.117-118.
73. Polyakov, High-Density Arrays of Germanium Nanowire Photoresistors / B. B. Daly, J. Prikulis et. al. // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. – V. 110. –P. 820.
74. Yoo, B. Magnetically assembled 30 nm diameter Ni nanowire with ferromagnetic electrodes / Y. Rheem, W. P. Beyerman, N. V. Myung // *Nanotechnology.* – 2006. – V.17. –PP.1512-1517.
75. Navas, D. Ordered Ni nanohole arrays with engineered geometrical aspects and magnetic anisotropy / M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, W. Lee, K. Nielsch // *Appl. Phys.Lett.* - 2007. V.90.- P. 192501-3.