

ФОРМИРОВАНИЕ СТОЛБИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

¹Демьянов С.Е., ²Горох Г.Г., ¹Каланда Н.А., ²Лозовенко А.А.,
²Захлебаева А.И., ¹Петров А.В.

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220072 г.Минск,
Беларусь, e-mail: kalanda@physics.

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул.П.Бровки,
6, 220013, г.Минск, Беларусь, e-mail: gorokh@bsuir.by

Получение и исследование физических свойств композиционных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) с использованием спин-поляризованного электропереноса через интерфейсные границы разных сред [1,2], обусловлена перспективностью применения данных структур в устройствах, которые по своим характеристикам превосходят известные аналоги [3]. Одним из путей создания структур с заданным размером и регулируемым поверхностным распределением нанозерен является использование нанопористых модифицированных матриц анодного оксида алюминия (АОА) [4]. В качестве магнитного материала используется соединение ферромолибдата стронция $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ (SFMO), обладающее большим отрицательным магнитосопротивлением $\sim 30\%$ при 4.2К, высокими значениями температуры Кюри (400 – 430 К), химической стойкостью к восстановительным газовым средам, практически $\sim 100\%$ спиновой поляризацией, температурной стабильностью эффекта гигантского магнитосопротивления и, соответственно, воспроизводимыми магнитотранспортными характеристиками [4-8]. Для оптимизации условий получения пленок ферромолибдата стронция с заданными и повторяемыми электрофизическими характеристиками, значительный интерес вызывает установление корреляций между условиями напыления при различных температурных режимах отжига и их структурным совершенством. В настоящей работе разработан и исследован метод формирования модифицированных перфорированных пленок АОА с регулярной ячеисто-пористой структурой и удаленным барьерным оксидным слоем, размещенных непосредственно на кремниевых подложках, а также исследована микроструктура и свойства этих матриц АОА с осажденными в поры пленками SFMO со структурой двойного перовскита.

В качестве исходных образцов использовались кремниевые подложки диаметром 100 мм n-типа проводимости (4,5 Ом·см) с кристаллической ориентацией (100), на которые методом магнетронного распыления в вакууме был нанесен слой Al (1,5 мкм). Первая стадия анодирования проводилась в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока 6 mA/cm^2 . Напряжение стационарного роста пористого оксида составляло 180 В. В качестве источника тока использовались потенциостат П-5827М, для измерения токов и напряжений использовали универсальные вольтметры В7-40/1 и В7-54/2. Затем, сформированный слой пористого АОА селективно удалялся в нагретой до 60 С смеси хромовой и фосфорной кислот. На структурированной отпечатками оксидных ячеек поверхности оставшегося алюминия формировался новый упорядоченный слой АОА в тех же электрохимических условиях. После полного прокисления алюминия образец выдерживался при напряжении анодирования в течение 20 минут. За это время происходило растворение барьерного оксидного слоя в АОА, в котором образовались наноразмерные каналы до поверхности кремния. Для увеличения диаметра пор и полного удаления

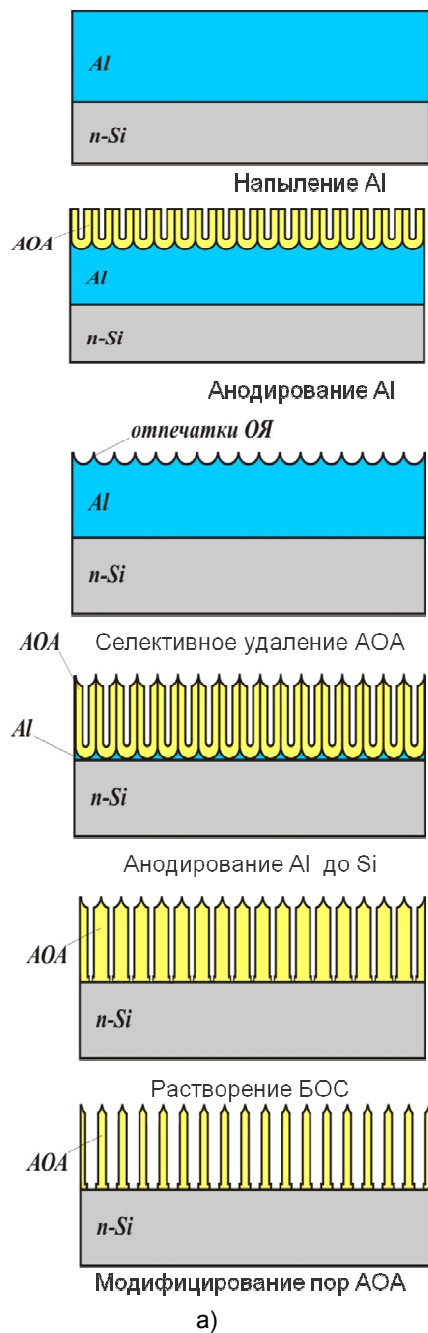


Рис. 1. Последовательность технологических операций формирования модифицированных перфорированных пленок АОА для нанесения на них SFMO

модифицированных матриц АОА с нанесенными на них пленками SFMO разной толщины. С целью улучшения структурных характеристик пленок скорость напыления (v_n) понижалась поэтапно. Так при $v_n \sim 9-15$ нм/мин и $T_n = 923$ К наблюдалось увеличение плотности и повышение однородности пленок. С целью исключения вкраплений фазы $SrMoO_4$ и уменьшения концентрации антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} и Mo_{Fe} проводился

барьерного оксидного слоя, полученные матрицы АОА подвергались операции модификации в 2 М растворе серной кислоты при температуре 80 °С. Морфология поверхности и поперечные сколы анодных оксидных структур изучались с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) Hitachi S-806 и Hitachi S4-800.

Нанесение пленок $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ осуществлялось на вакуумной установке «Z-400» фирмы "Leybold-Heгаeus", оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. Для изготовления мишеней состава $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ использовалась мелкозернистая шихта с субмикронными размерами зерен исходной шихты ($d_{cp} \sim 200$ нм). В результате помола на поверхности зерен образовывался аморфный слой, аккумулирующий энергию в виде внутренних дефектов и ускоряющий химические процессы при спекании порошков. В качестве исходных реагентов для синтеза мишеней были использованы предварительно синтезированные сложные оксиды $SrMoO_3$ и $SrFeO_{2.8}$. Выбор в качестве исходных реагентов прекурсоров $SrMoO_3$ и $SrFeO_{2.8}$ обусловлен анализом полученных результатов по изучению последовательности фазовых превращений при кристаллизации $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$. Подложки с модифицированными матрицами АОА устанавливались на держателе карусельного типа на расстоянии 100 мм от поверхности мишени, после чего камера откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. Для отжига пленок в различных температурных режимах в процессе их напыления держатель карусельного типа подогревался. Температура подложек (T_n) контролировалась с помощью термопары, расположенной под металлическим подложкодержателем. В качестве распыляемого материала использовались мишени из $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Распыление мишени осуществлялось ионами аргона с энергией 1800-2400 эВ при токе 30 мА. Таким образом, на поверхности образцов были нанесены пленки $Sr_2FeMoO_{6\pm\delta}$ толщинами 100 нм, 300 нм и 500 нм.

На рисунке 2 приведены изображения РЭМ поверхностей и поперечных сколов

дополнительный отжиг пленок, напыленных при $v_n=7-9$ нм/мин и $T_{II} = 923$ К в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера Fe, при 1173 К и $pO_2= 10^{-8}$ Па в течение 1 часа. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазы $SrMoO_4$ не обнаружено, а появление рентгеновского пика (101) сверхрешеточного упорядочения катионов Fe/Мо указывает на снижение концентрации антиструктурных дефектов $[Fe_{Mo}]$ и $[Mo_{Fe}]$. Следует указать, что увеличение времени отжига при 1173 К и $pO_2= 10^{-8}$ Па до 2-х часов способствует формированию крупнозернистой и неоднородной структуры. К подобным результатам приводит повышение температуры отжига до 1223 К при $pO_2 = 10^{-8}$ Па в течение 1 часа.

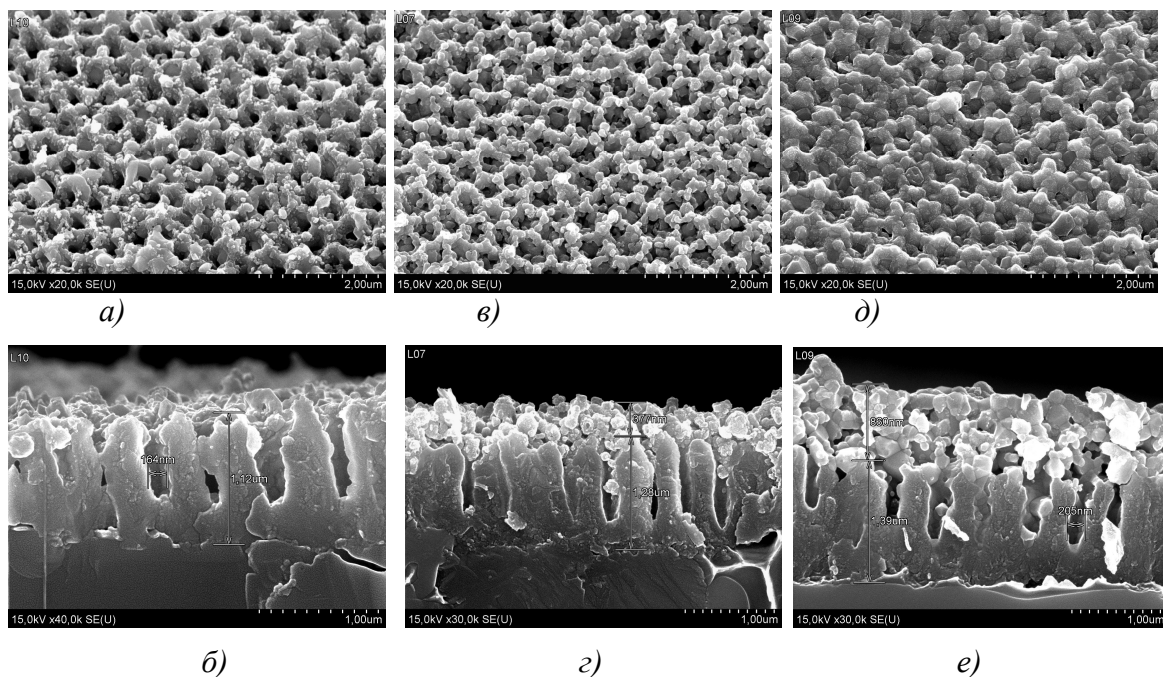


Рис. 2. Изображения РЭМ поверхности и поперечного сечения модифицированных матриц АОА с напыленными слоями SFMO толщиной 100 нм (а, б), 300 нм (в, г) и 500 нм (д, е), соответственно.

1. C.J.Yuan, Y.Zyu, et al., Solid State Communications **129**, 551 (2004)
2. T.Fix, A.Barla, et al., Chemical Physics Letters **434**, 276 (2007)
3. W.Zhong, W.Liu, et al., Nanotechnology **17**, 250 (2006)
4. G.Schmid, J. Mater. Chem. **12**, 1231 (2002)
4. C. Frontera, D. Rub, J. Navarro, et al., Physica B **350**, 285 (2004)
5. M.K.Chung, P.J. Huang, W.H.Li, et al., Physica B **385–386**, 418 (2006)
6. A.Pena, J. Gutierrez, L.M. Rodriguez-Martinez, et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **254–255**, 586 (2003)
7. O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, et al., Phys. Rev. B **62**, 14197 (2000)
8. M.Kalanda, G.Suchanek, S.Demyanov, et al. Materials Science Forum **636 – 637**, 338 (2010)