

07:08

Синтез пространственно упорядоченного ансамбля наноцилиндров Co в матрице пористого оксида алюминия на поверхности GaAs-структур

© В.А. Гудков, А.С. Веденеев, В.В. Рыльков, М.П. Темирязева,
А.М. Козлов, С.Н. Николаев, М.А. Панков, А.Н. Голованов,
А.С. Семисалова, Н.С. Перов, М.П. Духновский, А.С. Бугаев

Научно-производственное предприятие „Исток“, Фрязино, Россия
Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия
Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Optoelectronics Research Centre, Tampere University of Technology,
FI-33101 Tampere, Finland

Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
E-mail: asv335@mail.ru; vvrylkov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 апреля 2013 г.

Развита методика получения квазирегулярных ансамблей наноцилиндров Co контролируемой высоты в порах анодного оксида алюминия на поверхности GaAs-структур. Заполнение пор оксида алюминия осуществлено гальваническим осаждением кобальта из раствора CoCl_2 , обеспечившим равномерный рост Co в порах. Установлено, что даже при небольшом отношении длины наноцилиндров Co к их диаметру $l/d \approx 2$ преимущественное направление магнитной анизотропии совпадает с осью наноцилиндров.

Одно из значимых направлений в современной твердотельной наноэлектронике связано с развитием нелитографических методов получения упорядоченных ансамблей нанообъектов с использованием эффектов самоорганизации. К самоорганизующимся системам относятся пленки анодного оксида алюминия (АОА), имеющие гексагональную упаковку цилиндрических пор, ориентированных перпендикулярно поверхности пленки [1–3]. В этих системах возможно варьирование диаметра пор

и расстояния между ними. Активно исследуют возможность использования пленок АОА не только в качестве био- или газовых мембран, но и шаблонов (матриц) для синтеза нанообъектов с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией (световодов, углеродных нанотрубок, магнитных нанопроволок и др.) [3–6]. Значительное количество работ посвящено созданию и исследованиям пространственно упорядоченных композитов на основе магнитных нанопроволок (НП) из магнитно-жестких материалов для создания устройств с высокой плотностью записи информации [3–5]. К таким материалам относится Co (см. [7–10]), который в ГПУ (hcp) фазе, равновесной в массивном материале, обладает высокой энергией кристаллической анизотропии (константа анизотропии $K \approx 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$), сравнимой с максимальной энергией анизотропии формы: $E_g = \pi J_s^2 \approx 6.4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (J_s — намагниченность насыщения). В тонких проволоках кобальт может формироваться в ГЦК (fcc) фазе с существенно меньшей константой $K \approx 6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [7]. Иными словами, в случае НП Co можно ожидать изменения эффективной константы и направления магнитной анизотропии, а также особенностей перемагничивания НП [7–10].

Другое перспективное направление использования АОА связано с формированием упорядоченных массивов магнитных наностолбиков (или наноостровов) на поверхности полупроводниковых структур вблизи двумерных каналов проводимости. Гибридные системы ферромагнетик/полупроводник (ФМ/ПП) обладают необычными свойствами интерфейса [11], модельные представления о структуре которого были развиты в [12–14]. Так, в гетероструктуре $\text{SiO}_2(\text{Co})/\text{GaAs}$ на основе магнитного нанокompозита $\text{SiO}_2(\text{Co})$ наблюдался гигантский магниторезистивный эффект, $10^5\%$ при комнатной температуре [12]. Эффект связан с формированием вблизи границы ФМ/ПП мелких локализованных спин-поляризованных состояний, имеющих протяженный характер. Для наночастиц Co на поверхности GaAs глубина формируемых локализованных состояний оказывается небольшой, $\sim 30 \text{ meV}$ [12].

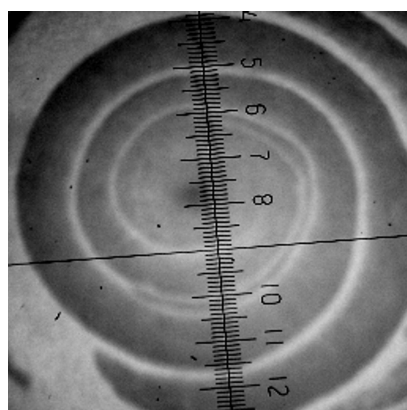
В структурированных магнитных нанокompозитах типа АОА(Co) можно контролируемо изменять параметры гистерезиса намагниченности (коэрцитивную силу и коэффициент прямоугольности петли) [7–10], что в свете результатов [12] делает гетероструктуры АОА(Co)/ GaAs привлекательными для наблюдения гигантского магниторезистивного эффекта в планарной геометрии. Однако известные методы обеспечивают получение слоев АОА на металлических подложках [1–5].

Нами разработан подход, позволяющий получать слои АОА на полупроводниковых подложках [15,16]. В данной работе этот подход успешно использован для создания на поверхности GaAs-структур с тонким проводящим *n*-GaAs-слоем пористого АОА с диаметром пор ≈ 100 nm, далее заполненных Co путем гальванического осаждения.

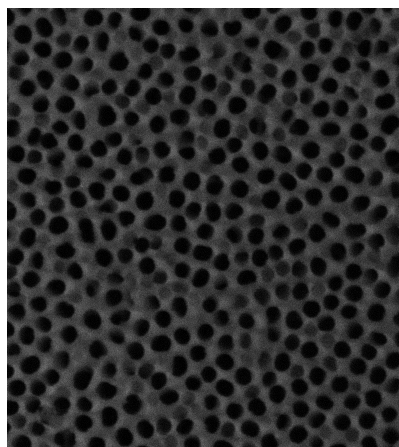
Обычно формирование АОА состоит из предварительного окисления алюминия в растворе щавелевой кислоты на глубину $> 1 \mu\text{m}$ до образования регулярного ансамбля пор в глубине оксида, травливания поверхностного слоя оксида и формирования АОА требуемой толщины [1–5]. Нами окисление тонких пленок Al выполняется в два этапа в разных электролитах [15,16]. Сначала формируется слой плотного оксида, после локального пробоя которого проводится окончательное окисление пленки. На этом этапе фронт окисления распространяется как в направлении нормали к поверхности пленки, так и от зоны пробоя к периферии, что исключает образование областей неокисленного алюминия на границе АОА/изолирующая подложка [16].

В качестве подложки нами были использованы пластины полуизолирующего GaAs с тонким ($0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$) поверхностным *n*-слоем (концентрация доноров $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). На поверхность пластин методом термического напыления в вакууме наносили пленку алюминия толщиной $0.9\text{--}1.5 \mu\text{m}$. По методике [16] тонкий (~ 50 nm) слой плотного (не имеющего пор) оксида формировался в водном растворе лимонной кислоты 0.1 М при относительно низком напряжении катода ($40\text{--}50$ V). Далее электролит заменялся на 0.4 М водный раствор щавелевой кислоты, а напряжение катода задавалось по следующему закону: сначала подавался импульс напряжения $160\text{--}300$ V длительностью $0.1\text{--}1$ s для локального пробоя плотного слоя оксида, затем задавалось постоянное катодное напряжение (до 140 V). Окисление на этом этапе сопровождается „спиралеобразным“ расширением окисленной области от зоны локального пробоя к периферии (рис. 1, *a*). Вскрытие пор на поверхности АОА осуществляли травлением структур в растворе серной кислоты 2 М при температуре $\approx 50^\circ\text{C}$. Результирующие поры (рис. 1, *b*) имеют диаметр ≈ 100 nm и образуют квазирегулярный ансамбль.

Для заполнения пор АОА кобальтом использовали метод гальванического осаждения [7–10]. В качестве электролита выбран водный раствор CoCl_2 ($\text{pH} = 3.30$), что позволило снизить напряжение осаждения Co на *n*-GaAs-слой до ≤ 10 V и обеспечило равномерный



←5 mm→



┆ 200 nm

Рис. 1. *a* — изображение поверхности АОА в оптическом микроскопе в процессе окисления после получения плотного оксида и локального его пробоя (темная — окисленная область). *b* — поверхность АОА после вскрытия пор.

рост наночилиндров Co в порах АОА. Длина наночилиндров кобальта контролируется плотностью анодного тока и длительностью осаждения. Мы стремились сформировать наночилиндры с небольшим отношением

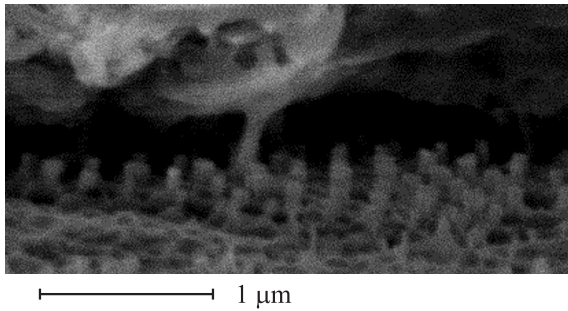


Рис. 2. Ансамбль наноцилиндров кобальта на поверхности GaAs под слоем АОА, отслоившимся при разломе структуры.

длины к диаметру $l/d \leq 5$, чтобы исключить магнитоэлектрическое дипольное взаимодействие между цилиндрами, стремящееся установить направление магнитной анизотропии перпендикулярно их оси [8,17].

Боковые сколы структур АОА(Co)/GaAs были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO 1525). Рис. 2 демонстрирует фрагмент поверхности GaAs, на котором под слоем АОА, отслоившимся при разломе структуры, виден ансамбль цилиндров Co диаметром ~ 100 nm. Высота цилиндров ~ 200 nm соответствует расчетным значениям.

Магнитные свойства структур АОА(Co)/GaAs были изучены с помощью СКВИД магнитометра (Quantum Design) в полях до 100 kOe при гелиевых температурах. На рис. 3 представлены кривые гистерезиса магнитного момента $M(H)$, полученные в поле, параллельном 1 и перпендикулярном 2 оси наноцилиндров (момент нормирован на величину насыщения $M_s = 5.9 \cdot 10^{-4}$ emu). Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса при параллельной ориентации поля $M_r/M_s \approx 0.44$ существенно выше, чем для перпендикулярной ориентации: $M_r/M_s \approx 0.08$ (M_r — остаточная намагниченность), т.е. ось легкого намагничивания параллельна оси наноцилиндров. Близкий коэффициент прямоугольности (≈ 0.4) получен при $l/d = 5$ в НП, состоящих из смешанных hcp и fcc фаз кобальта [8]. Между тем при $l/d = 5$ энергия анизотропии формы близка к максимальной $E_g = \pi J_s^2 \approx 6.4 \cdot 10^6$ erg/cm³, тогда как в нашем случае при $l/d \sim 2$ эта энергия уменьшается в 2 раза

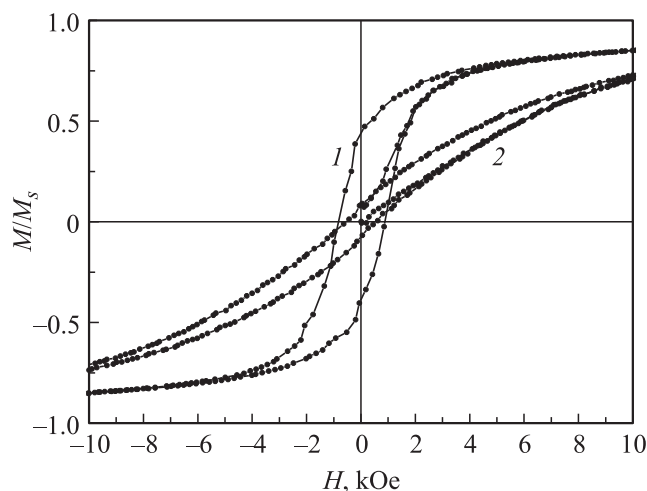


Рис. 3. Нормированные кривые гистерезиса намагниченности структур АОА(Сo)/GaAs в поле, ориентированном параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси наноцилиндров.

(из-за роста размагничивающего фактора вдоль оси цилиндра [18]), т.е. имеет величину $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, заметно меньшую, чем энергия кристаллической анизотропии Co в hcp-фазе, $K \approx 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Это означает, что в исследуемых структурах либо гексагональные кристаллиты Co ориентированы вдоль оси наноцилиндров, либо наноцилиндры в основном сформированы Co в fcc-фазе с низкой $K \approx 6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. При гальваническом получении гексагональные кристаллиты Co обычно ориентируются перпендикулярно оси НП [7–9,11]. Лишь в работе [10] сообщается о создании НП из Co в hcp-фазе с кристаллитами, преимущественно ориентированными вдоль оси НП. Поэтому вопрос о структуре наноцилиндров Co представляется интересным и требует специальных исследований. Предварительные данные по магнитосиловой микроскопии также свидетельствуют о параллельности оси наноцилиндров направлению магнитной анизотропии в нашем случае.

В заключение оценим из данных по намагниченности высоту наноцилиндров Co l , учитывая, что намагниченность насыщения Co в hcp- и fcc-фазах одинакова [7] и составляет $J_s \approx 1.4 \cdot 10^3 \text{ emu/cm}^3$. Маг-

нитный момент структуры $M_s = J_s lSP$, где $P = S_p/S$ — коэффициент пористости, $S = 0.12 \text{ cm}^2$ — площадь структуры, S_p — площадь пор, занятых Co (из данных электронной микроскопии $P = 0.15-0.20$). Для $M_s = 5.9 \cdot 10^{-4} \text{ emu}$ получаем оценку $l = 170-230 \text{ nm}$, совпадающую с результатами микроскопических исследований.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют возможность формирования методом гальванического осаждения ансамблей наноцилиндров из магнитных металлов типа Co в порах АОА на поверхности GaAs-структур с анизотропией, перпендикулярной их плоскости, которые могут быть использованы для создания устройств спинтроники.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 11-07-12063 и 12-07-00311.

Список литературы

- [1] Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. N 5216. P. 1466–1468.
- [2] Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 741–747.
- [3] Shingubara S. // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. N 1–2. P. 17–30.
- [4] Sarkar J., Khan G.G., Basumallick A. // Bull. Mater. Sci. 2007. V. 30. N 3. P. 271–290.
- [5] Noh K., Brammer K.S., Seong T.-Y., Jin S. // NANO: Brief Reports and Reviews. 2011. V. 6. N 6. P. 541–555.
- [6] Noh K., Brammer K.S., Choi C., Kim S.H., Frandsen C.J., Jin S. // J. Biomaterials and Nanobiotechnology. 2011. V. 2. N 7. P. 226–233.
- [7] Li F., Wang T., Ren L., Sun J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. N 10. P. 8053–8060.
- [8] Kartopu G., Yalçın O., Es-Souni M., Basaran A.C. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. N 9. P. 093915-1-6.
- [9] Росляков И.В., Напольский К.С., Елисейев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 82–86.
- [10] Vivas L.G., Escrig J., Trabada D.G., Badini-Confalonieri G.A., Vazquez M. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. N 25. P. 252405-1-4.
- [11] Isakovic A.F. Spin Transport in Ferromagnet-Semiconductor Heterostructures. LAP Lambert Academic Publishing, 2010. 240 p.
- [12] Lutsev L.V., Stognij A.I., Novitskii N.N. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 18. P. 184423-1-15.
- [13] Men'shov V.N., Tugushev V.V., Caprara S., Echenique P.M., Chulkov E.V. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 3. P. 035315-1-15.

- [14] *Джиоев Р.И., Захарченя Б.П., Иванов П.А., Корнев В.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. № 9. С. 650–654; *Захарченя Б.П., Корнев В.Л.* // УФН. 2005. Т. 175. № 6. С. 629–635.
- [15] *Бугаев А.С., Веденеев А.С., Духновский М.П., Ратникова А.К., Рыльков В.В., Федоров Ю.Ю.* Способ получения пористого слоя оксида алюминия на изолирующей подложке. Заявка на получение патента РФ, регистр. N 2012100943 от 16.01.2012.
- [16] *Духновский М.П., Веденеев А.С., Гудков В.А., Ратникова А.К., Рыльков В.В., Федоров Ю.Ю., Бугаев А.С.* // РЭ. 2012. Т. 57. N 1. С. 97–101.
- [17] *Kazadi Mukenga Bantu A., Rivas J., Zaragoza G., Lopez-Quintela M.A., Blanco M.C.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 6. P. 3393–3397.
- [18] *Sato M., Ishii Y.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 2. P. 983–985.