ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИПТМ РАН)

На правах рукописи

МАЛИКОВ ИЛЬЯ ВАЛЕНТИНОВИЧ

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ ТУГОПЛАВКИХ, ФЕРРОМАГНИТНЫХ И ПОЛОВИННЫХ МЕТАЛЛОВ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 2.2.2. - Электронная компонентная база микро-

и наноэлектроники, квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Черноголовка - 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	23
1.1. Получение пленок.	23
1.1.1. Особенности роста эпитаксиальных пленок	24
1.1.2. Метод импульсного лазерного осаждения	35
1.2. Электронная проводимость пленок	39
1.2.1. Размерный эффект в проводимости тонких пленок. Классическое	
приближение	42
1.2.2. Квантовые эффекты в проводимости. Волноводное приближение	44
1.2.3. Баллистический транспорт	53
1.2.4. Многослойные металлические пленки и их проводимость	56
1.3. Сапфир	59
1.4. Эпитаксиальные пленки тугоплавких металлов	60
1.5. Эпитаксиальные пленки ферромагнитных металлов железа и никеля	67
1.5.1. Пленки железа	67
1.5.2. Островковые пленки	68
1.5.3. Эпитаксиальные пленки никеля	71
1.5.4. Магнитосопротивление	72
1.5.5. Пленки оксида никеля	76
1.6. Пленки половинных металлов	80
1.6.1. Пленки Fe ₃ O ₄	83
1.6.2. Пленки сплавов Гейслера	88
1.6.2.1. Сплавы Co ₂ FeAl и Co2FeSi	91
1.6.2.2. Сплавы Fe ₂ CoAl, Co ₂ NiSi и Co3Si	93
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИН ПРОЦЕССЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ	
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	96
2.1. Получение пленок	96
2.2. Изготовление структур	99
2.3. Методы исследования электронно-транспортных свойств	103
2.4. Методы исследования структуры пленок	105
2.5. Зондовая литография	113

3

ГЛАВА З. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ

МЕТАЛЛОВ
3.1. Эпитаксиальные пленки Мо и Nb118
3.1.1. Исследование структуры эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов122
3.1.2. Исследование морфологии поверхности эпитаксиальных пленок Nb и Mo125
3.1.3. Сверхтонкие пленки тугоплавких металлов
3.1.4. Влияние скорости роста на проводимость эпитаксиальных пленок141
3.2. Двух- и трехслойные эпитаксиальные пленки Мо и Nb147
3.3. Электронно-транспортные свойства гетероэпитаксиальных пленок Мо и Nb156
3.3.1. Структура внешней поверхности и проводимость пленок Мо и Nb156
3.3.2. Размерные эффекты в проводимости двухслойных пленок Mo-Nb164
3.3.3. Проводимость трехслойных пленок167
3.4. Электронно-транспортные свойства наноструктур на основе
высококачественных пленок тугоплавких металлов174
3.5. Эпитаксиальные вольфрамовые наноструктуры на подложках MgO/GaAs (001):
температурные эффекты при баллистическом переносе электронов
Глава 4. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ
МЕТАЛЛОВ
4.1. Структуры на основе никеля
4.1.1. Пленки никеля на А-плоскости сапфира193
4.1.2. Пленки никеля на С- и R-плоскостях сапфира
4.2. Пленки железа
4.2.1. Пленки железа на R-плоскости сапфира
4.2.2. Пленки железа на А-плоскости сапфира
4.2.3. Островковые пленки железа
4.2.3.1. Влияние температуры на рост островковых пленок железа
4232 Конкуренция факторов неравновесности при росте островковых
1.2.5.2. Конкуренция фикторов перавновесности при росте островковых
пленок железа
 пленок железа
 пленок железа
1.2.3.2. конкуренция факторов перавновсености при росте островковых 1.2.3.2. конкуренция факторов перавновсености при росте островковых 229 4.2.3.3. Влияние скорости осаждения (частоты лазерных импульсов) на рост островковых пленок железа. 233 4.3. Наноструктуры на основе ферромагнитных металлов. 238
 пленок железа

4.4. Использование диэлектрических пленок	247
4.4.1. Окисление плёнок никеля	247
4.4.2. Геометрические эффекты в вольт-амперных зависимостях МДМ	
структуры Ni/NiO/Fe	249
4.4.3. Обменный сдвиг в плёночных структурах NiO/Ni	258
4.4.4. Нелинейные туннельные МДМ структуры	261
4.5. Токовые эффекты	266
Глава 5. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛОВИННЫХ МЕТАЛЛОВ	271
5.1. Пленки Fe ₃ O ₄	271
5.1.1. Пленки Fe ₃ O ₄ на С-плоскости сапфира	271
5.1.2. Пленки Fe ₃ O ₄ на R-плоскости сапфира	283
5.1.3. Магнитосопротивление пленок Fe ₃ O ₄	292
5.2. Пленки сплавов Гейслера	297
5.2.1. Пленки Co ₂ FeSi	299
5.2.1.1. Пленки Co ₂ FeSi на R-плоскости сапфира	299
5.2.1.2. Пленки Co ₂ FeSi на стеклянной подложке	
5.2.1.3. Пленки Co ₂ FeSi на А-плоскости сапфира	304
5.2.2. Пленки Co ₂ FeA1	308
5.2.2.1. Морфология поверхности пленок Co ₂ FeAl на R-плоскости сапфира	308
5.2.2.2. Магнитосопротивление пленок Co ₂ FeAl на R-плоскости сапфира	
5.2.2.3. Магнитосопротивление пленок Co ₂ FeAl на А-плоскости сапфира	315
5.2.3. Пленки Fe ₂ CoAl	319
5.2.3.1 Морфология поверхности пленок Fe ₂ CoAl на R-плоскости сапфира	319
5.2.3.2 Магнитосопротивление пленок Fe ₂ CoAl на R-плоскости сапфира	322
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	328
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	332
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	

введение

<u>Актуальность темы.</u> Современное развитие технологий получения и исследования тонких и сверхтонких пленок, многослойных и слоистых материалов привело к созданию пленочных структур и метаматериалов, в которых наблюдаются новые физические, в том числе квантовые эффекты. Среди них: полупроводниковые структуры с двумерным (2D) электронным газом, многослойные пленочные структуры с чередованием магнитных и немагнитных слоев, проявляющие гигантские магниторезистивные эффекты, тонкопленочные гранулированные материалы и т.д., которые находят все большее применение на практике.

Во многом благодаря успехам в развитии нанотехнологий появилась возможность исследовать новые кинетические свойства твердотельных структур, проявляющиеся при уменьшении их размеров. Для таких структур длина свободного пробега (ДСП) электронов проводимости может стать соизмеримой, либо превосходящей, их размеры. В этом случае учет взаимодействия электронов с внутренними и внешними границами раздела становится существенно важным, и рассеяние электронов на внутренних и внешних поверхностях начинает определять проводящие свойства; а проводимость в этом случае может существенно отличаться от объемных свойств материалов, из которых состоит структура. В таких структурах становится существенным влияние пространственного квантования импульса электрона. Проявление эффектов, связанных с пространственным квантованием импульса электрона, может приводить к тому, что электронная проводимость структур будет обладать свойствами, существенно отличающимися от объемных, и также может характеризоваться транспортом, определяемым рассеянием электронов на поверхностях раздела.

При длинах свободного пробега электронов, превышающих размеры наноструктур, возможно проявление баллистических эффектов. Большие длины пробегов электронов в металлах, достигающие десятков нанометров, уже при комнатной температуре делают возможным реализацию баллистического транспорта при существующих технологиях изготовления металлических, числе, В В том гетероэпитаксиальных наноструктурах.

Также сформировалось новое научное направление «металлическая наноэлектроника». Основной мотивацией для начала исследований в этой области послужило то, что в традиционных для электроники полупроводниковых устройствах по

мере уменьшения их размеров с неизбежностью начнут проявляться их новые свойства. Они связаны с различными факторами, такими, например, как волновые свойства электронов проводимости, у которых достаточно большая фермиевская длина волны, что при малых размерах приведет к туннельным токам утечки; недостаточно высокая плотность электронов проводимости в полупроводниковых материалах, что при малых размерах может стать причиной значительных дробовых флуктуаций, включая квантовые флуктуации; а также квантоворазмерные явления, модифицирующие электронный спектр и электронный транспорт. Проведенные оценки показали, что при достижении линейных размеров элементов порядка 10 нм и менее эти явления для элементной базы на основе полупроводниковых материалов станут преобладающими. В качестве альтернативы было предложено использовать материалы с увеличенной, по сравнению с легированными полупроводниками, плотностью электронов проводимости, что, по сути, означало использование металлов и полуметаллов. Дополнительно аргументировалось и то, что многим из этих материалов внутренне присущи такие полезные свойства как сверхпроводимость и магнетизм, что в перспективе может быть использовано в электронике.

Большая плотность носителей заряда в металлах позволяет уменьшить размеры устройств на их основе до 10 нм и менее. Необходимо исследовать возможные новые свойства таких проводников, в том числе транспортные, проявляющиеся при уменьшении их размеров; влияние границ раздела (в том числе внутренних границ раздела); влияние встроенных потенциалов на электронно-транспортные свойства баллистических проводников.

Отдельно необходимо отметить кристаллы толщиной в один атом, которые в настоящее время составляют большое семейство материалов. Первым таким материалом был не столь давно открытый графен - двумерный полуметалл с уникальными свойствами, за открытие которого А. Гейм и К. Новоселов получили Нобелевскую премию 2010 года по физике. Его открытие, в свою очередь, послужило началом активных поисков других двумерных материалов как на основе производных графена (оксид и фторид графена), так и не углеродных графеноподобных материалов (структурные аналоги графена). Свойства таких 2D материалов часто сильно отличаются от свойств их трехмерных (3D) аналогов.

2D материалы являются платформой, которая позволяет создавать гетероструктуры с различными свойствами. Если объединить несколько 2D кристаллов в одну вертикальную стопку, то такие гетероструктуры допускают огромное количество комбинаций, что уже привело к наблюдению в научных экспериментах многочисленных интересных физических явлений.

Важное влияние на развитие научных исследований оказали открытия в области нового направления электроники - спинтроники (А. Ферт и П. Грюнберг, Нобелевская премия 2007 года по физике), где используется спин электрона наряду с его зарядом. Результаты этих исследований показали перспективность применения магнитных металлов в качестве материалов активных электронных элементов, включая их использование в новой энергонезависимой памяти и магнитных датчиках. В связи с развитием оптоэлектроники следует отметить свойства туннельных структур металлдиэлектрик-металл (МДМ), а также магнитных нанопереходов для спин-инжекционных источников и детекторов электромагнитного, в том числе терагерцевого, излучения. Представляют практический интерес и устройства по сверхбыстрому преобразованию, передаче и детектированию оптических сигналов - нелинейные МДМ датчики и преобразователи нанометровых размеров В виде фотонных кристаллов И гетероэпитаксиальных микро- и наноструктур на основе металлов и полуметаллов, в которых проявляются волноводные и баллистические свойства при зарядовом и спиновом электронном транспорте.

Все эти новые научные разработки вызвали волну исследований процессов получения двумерных тонкопленочных материалов и изучения их физических свойств. Причем, многие исследования, получившие широкую известность, были выполнены с использованием монокристаллических (эпитаксиально выращенных) пленок.

Для получения структур с большими длинами свободного пробега электронов требуется контролировать не только объемную структуру, но и морфологию электронно-транспортными поверхности пленок, И связь с свойствами ИХ монокристаллических пленок металлов, в которых доминирует рассеяние электронов проводимости на их поверхностях. Создавать, по возможности, «гладкую» двумерную поверхностную микроструктуру при выращивании, в том числе гетероэпитаксиальных предпочтительно более температурах избежание структур, при низких BO взаимодействия близлежащих слоев данной структуры. Отсюда следует актуальность

данной работы - решение задачи эпитаксиального выращивания металлических слоев, в том числе многослойных структур, с целью их дальнейшего применения для создания баллистических электронных планарных устройств малого нанометрового диапазона.

Кроме того, рост пленок является сложным динамическим процессом и, в общем случае, требует учета, как термодинамики процесса, так и его кинетики. Часто простые описания механизмов формирования пленок правильны только в том случае, когда устанавливается термодинамическое равновесие. Однако, обычно эти процессы протекают в условиях воздействия ряда существенно неравновесных факторов, точный учет которых затруднен. К ним относятся: дефекты подложки, реконструкция поверхности, соотношение поверхностных энергий подложки и растущей пленки. А также многочисленные кинетические явления: степень пересыщения при зародышеобразовании, температура подложки, энергия осаждаемых частиц, процессы диффузии, процессы релаксации возникающих напряжений, величина барьера Эрлиха-Швобеля (ЭШ), наличие смачивателей, перемешивание атомов пленки с атомами подложки, или образование поверхностных сплавов и многие другие явления. Во многих случаях предсказать заранее свойства и структуру получаемых пленок не представляется возможным. Поэтому требуются тщательные экспериментальные исследования как структурных характеристик получаемых пленок, так и их физических свойств.

Сказанное выше, с учетом того, что новые пленочные материалы и метаматериалы, а также проводники малого нанометрового размера находят все большее применение в микроэлектронике и рассматриваются как новые перспективные электронные устройства, определяет актуальность данной работы.

Целью работы являлось выращивание и исследование высококачественных эпитаксиальных пленок (ЭП) тугоплавких (Mo, Nb, W), ферромагнитных (Ni, Fe) и половинных металлов (Fe₃O₄, сплавы Гейслера) для возможного применения в микро- и наноэлектронике, фотонике, микросистемной технике и других областях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих актуальных задач:

1. Развить как экспериментальные методы контролируемого полученияметодом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) эпитаксиальных пленок тугоплавких, ферромаг-

нитных и половинных металлов, включая гетероэпитаксиальные многослойные структуры, в том числе с большой остаточной длиной свободного пробега электронов и малой шероховатостью поверхности; так и экспериментальные подходы для изготовления планарных монокристаллических наноструктур различной геометрии на основе полученных пленок.

2. Изучить фундаментальные закономерности роста эпитаксиальных пленок тугоплавких, ферромагнитных и половинных металлов.

3. Применить комплекс методов исследования для характеризации физических свойств полученных эпитаксиальных пленок тугоплавких, ферромагнитных и половинных металлов, как-то: проводимости и магнитотранспортных свойств, установление их взаимосвязи с совершенством кристаллической структуры и структурой внешней поверхности.

4. Выявить основные закономерности получения эпитаксиальных пленок сплавов Гейслера, проявляющих свойства половинного металла.

5. Применить высококачественные эпитаксиальные пленочные материалы для изготовления и тестирования макетов рабочих элементов баллистических, туннельных и структур со спин-зависящим транспортом.

Научная новизна результатов

1. Впервые продемонстрировано, что ДСП электронов в двухслойных пленках Mo/Nb при комнатной и гелиевой температурах и температура сверхпроводящего перехода не зависят от порядка чередования эпитаксиальных слоев, что свидетельствует об одинаковом качестве взаимной эпитаксии и состоянии границы раздела слоев. В ЭП Nb обнаружена зависимость ДСП электронов от скорости роста пленок на R-плоскости сапфира, имеющая максимум. При этом впервые обнаружена прямая корреляция величины отношения сопротивлений при комнатной температуре и температуре жидкого гелия (RRR) и наклона плоскости роста ЭП Nb. Обнаружена корреляция между проводимостью пленок тугоплавких металлов и микроморфологией их внешней поверхности. Показано, что встроенный потенциал на внутренней границе раздела Мо/ Nb существенно влияет на проводимость двухслойных гетероэпитаксиальных пленок. Это приводит к «правильной» размерной зависимости проводимости двухслойных внутренней границы индивидуального слоя, а не от полной толщины. Влияние внутренней границы приводит к осцилляционной зависимости удельного сопротивления

трехслойных эпитаксиальных пленок Mo/Nb/Mo с глубиной модуляции до 100 % в зависимости от толщины промежуточного слоя и с периодом около одного монослоя. Для баллистической полуэпитаксиальной структуры Mo/Nb встроенный потенциал приводит к смене знака изгибного сопротивления в зависимости от направления тока. Впервые при получении на поверхности сапфира сверхтонких пленок Мо толщиной 1-1,6 нм наблюдались островки, характерные для механизма Странского-Крастанова (СК). Для толщин пленок больше или меньше указанного диапазона такие островки не образовывались, что свидетельствует о медленном процессе образования островков, когда трансформация пленки с образованием островков не успевала произойти за время осаждения, необходимое для роста пленки сверхкритической толщины (более 1,6 нм). Для пограничной толщины 1,6 нм на поверхности происходило неполное образование куполообразных островков.

2. Впервые определены закономерности роста островковых пленок (ОП) Fe, в том числе имеющих максимальные размеры островков, связь морфологии и режимов роста с температурой и частотой импульсов. Впервые показано, что зависимости номинальной перколяционной толщины пленки и среднего размера островков от частоты импульсов имеют максимум, объясняемый конкуренцией двух противоположно направленных тенденций, присущих методу ИЛО: увеличением числа зародышей на открытых участках подложки и стимулированием диффузии за счет высокой кинетической энергии падающих частиц.

3. Впервые обнаружена и исследована обратная корреляция зависимостей коэрцитивной силы и ДСП от температуры роста высококачественных пленок Fe (001), выращенных на R-плоскости сапфира.

4. Впервые обнаружено плато устойчивого роста (ПУР) при реактивном синтезе пленок Fe₃O₄. Показано, что при росте многослойных пленок на R-плоскости сапфира типа MgO/Fe/MgO/Fe₃O₄ происходит наклон от нормали к поверхности подложки каждой из выращенных пленок на угол около 3,5°.

5. Впервые созданы баллистические крестообразные структуры на основе тугоплавких (Nb, Mo) и ферромагнитных (Ni) металлов, в том числе гетероэпитаксиальные, в которых наблюдается смена знака изгибного сопротивления при понижении температуры. В ферромагнитных баллистических крестообразных структурах, изготовленных из высококачественных пленок Ni, впервые наблюдался гигантский

изгибный магниторезистивный эффект. Изготовлены монокристаллические вольфрамовые наноструктуры на подложках MgO/GaAs (001), длина пробега в которых превышает толщину структуры на порядок и ширину ее поперечного сечения почти в два раза в них при температурах ниже T=80 К наблюдались сильные нелокальные эффекты, возникающие в результате баллистического переноса электронов, которые могут быть объяснены экспоненциальной зависимостью вероятности прохождения электрона от его ДСП. Моделирование показало, что баллистические эффекты для структур такого типа могут быть значительными даже при комнатной температуре, когда ширина плеча W_c приближается к 10 нм при соотношение ширины к тольщине $W_c/d\approx 1$.

6. Впервые на основе анализа магнитного строения в микро- и наноструктурах Fe (001) и Fe (011) определены размеры и ориентация таких структур, находящихся в однодоменном состоянии. Обнаружено переключение направленности круговой намагниченности в квадратных эпитаксиальных микроструктурах Fe (001) спинполяризованным током.

7. Впервые для крестообразных структур Ni/NiO/Fe получена зависимость дифференциального сопротивления от тока меняющая знак.

8. Впервые для пленок сплавов Гейслера Co₂FeSi, Co₂FeAl, Co₃Si определено немонотонное влияние температуры на магнитные свойства пленок и шероховатость их поверхности, найдены условия получения инверсии анизотропного магнитосопротивления, которая служит показателем наличия в сплаве Гейслера состояния половинного металла. Впервые для пленок сплава Гейслера Co₂FeSi, Co₂FeAl на А-плоскости сапфира достигнута одноосная магнитная анизотропия, необходимая для создания спиновых инжекторов и детекторов.

9. Впервые для зондовой литографии с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) показана возможность создания структур не только на сверхтонких пленках Nb, но и на более толстых пленках с использованием сформированных оксидных масок с последующим электрохимическим травлением.

Научное и практическое значение работы

• Установлены основные закономерности, позволяющие выращивать тонкие высококачественные эпитаксиальные (в том числе гетероэпитаксиальные двух- и

трехслойные) монокристаллические пленки тугоплавких металлов Мо и Nb методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме. Полученные пленки являются сплошными, начиная со сверхмалых толщин, имеют совершенную объемно-центрированную ОЦК (001) структуру, малую шероховатость поверхности 0,2-0,4 нм и остаточные ДСП электронов проводимости, значительно превышающие толщину пленок, в том числе на порядок.

- Использованные технологические подходы могут быть применены для изготовления гетероэпитаксиальных структур из различных материалов на практически значимых подложках. Разработанный подход к зондовой литографии с формированием оксидной маски на поверхности металлической пленки с последующим электрохимическим травлением, примененный к получению структур из Nb, расширяет возможности применения метода зондовой литографии для относительно толстых пленок, а также может быть реализован и для других металлов, имеющих химически и электрически прочный оксид.
- Показано существенное влияние границ раздела на проводимость высококачественных эпитаксиальных, в том числе гетероэпитаксиальных, металлических пленок, что фактически нового технологического означает появление критерия ДЛЯ проводимости структур - морфологии границ раздела. В гетероэпитаксиальных планарных структурах встраивание внутреннего потенциала рассеяния может открыть возможность управления проводимостью таких эпитаксиальных структур. В гетероэпитаксиальных баллистических наноструктурах проявляются необычные, в том числе отрицательные, вольт-амперные зависимости, что может послужить основой для создания новых типов приборов.
- Выявлены закономерности получения островковых пленок Fe с контролируемым размером островков. Такие пленки при заполнении промежутков между островками с помощью металла, диэлектрика, полупроводника, ферромагнетика или антиферромагнетика открывают возможность создания метаматериалов с новыми необычными свойствами.
- Выявлены особенности процессов роста, позволяющие выращивать тонкие высококачественные ЭП ферромагнитных металлов методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме с остаточными ДСП, превышающими их толщину. Также получены ЭП сплавов Гейслера, проявляющие свойства половинных

металлов (в том числе имеющие одноосную магнитную анизотропию в плоскости пленки, что необходимо при создании инжекторов И детекторов спинполяризованных электронов), которые могут найти практическое применение в качестве магнитного поля, ячеек энергонезависимой памяти для датчиков вычислительной техники, магнитных вентилей, эффективных источников микроволнового и терагерцевого излучений и т.д.

- Показана возможность создания металлических, в том числе гетероэпитаксиальных металлических, наноструктур с баллистическим электронным транспортом. Это открывает перспективу создания нового класса электронных устройств, использующих ланное явление, например, планарных баллистических ферромагнитных структур с гигантским магниторезистивным эффектом, который может быть использован В устройствах с магнитными датчиками, или металлического баллистического S-N-S Андреевского интерферометра. С помощью моделирования предсказаны значительные баллистические эффекты даже при комнатной температуре, когда ширина плеча W_c крестообразной структуры приближается к 10 нм и для соотношения ширины структуры к ее толщине $W_c/d \sim 1$.
- Гетероэпитаксиальные структуры металл-диэлектрик могут быть применены в сверхскоростной электронике, преобразователях инфракрасного и видимого излучения.
- Практическая ценность представленной работы состоит в установлении особенностей контролируемого получения эпитаксиальных пленочных структур и разработке методов, позволяющих обеспечить необходимые свойства пленок и наноструктур, требуемые для их применения.

В процессе выполнения диссертации оформлена заявка на изобретение, связанная с применением монокристаллических пленок, и получен патент.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Найдены закономерности получения высококачественных монокристаллических пленок Мо и Nb с малой шероховатостью 0,2-0,4 нм внешней поверхности и рекордно большими остаточными длинами свободного пробега: в том числе корреляция остаточной длины свободного пробега электронов с отклонением направления роста пленок Nb от нормали к поверхности сапфира и формой рентгеновских дифракционных

пиков. Выявлена трансформация сверхтонких пленок Mo и Nb по механизму Странского-Крастанова при прерывании процесса роста. Выяснено, что свойства гетероэпитаксиальных пленок Mo-Nb не зависят от порядка чередования слоев.

2. Установлено влияние микроморфологии внешней поверхности эпитаксиальных пленок, внутренней границы раздела в двух- и трехслойных гетероэпитаксиальных пленках из Мо и Nb на их проводимость.

3. Показано проявление в наноструктурах на основе тугоплавких металлов Мо и Nb баллистических эффектов: смена знака сопротивления в крестообразных структурах от положительного к отрицательному при охлаждении образца; влияние длины свободного пробега электронов в полуэпитаксиальных крестообразных наноструктурах Mo/Nb на нелинейность вольт-амперных характеристик; фокусировка электронов в поперечном магнитном поле.

4. Показана возможность наблюдения баллистических эффектов в крестообразных наноструктурах на подложках GaAs (001), полученных путем последовательной эпитаксии слоев MgO (001) и W (001), в том числе при комнатной температуре при отношении ширины структуры к ее толщине $W_c/d \approx 1$ и ширине $W_c \sim 10$ нм.

5. Установлены закономерности получения высококачественных монокристаллических пленок ферромагнитных металлов Ni и Fe с малой шероховатостью поверхности и рекордно большими остаточными длинами свободного пробега электронов, а также их островковых пленок. Выявлена корреляция зависимостей остаточной длины свободного пробега, шероховатости и коэрцитивной силы, от температуры роста пленок Fe (001), выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем Mo. Обнаружены необычные, имеющие максимум, зависимости перколяционной толщины и размера островков от частоты импульсов при неизменном потоке вещества в импульсе при росте островковых пленок Fe.

6. Обнаружены нелокальные токовые эффекты в структурах на основе эпитаксиальных пленок ферромагнитных металлов: переключение направленности намагниченности в квадратных эпитаксиальных микроструктурах Fe (001) спин-поляризованным током; гигантский изгибный магниторезистивный эффект для крестообразной структуры из высококачественной эпитаксиальной пленки Ni; зависимость знака дифференциального сопротивления от протекающего тока через структуру Ni/NiO/Fe и от толщины NiO.

7. Выявлены особенности реактивного синтеза пленок Fe₃O₄ и многослойных пленок типа (R-плоскость canфира)/MgO/Fe/MgO/Fe₃O₄: в том числе, плато устойчивого роста; наклон от нормали каждого из выращенных слоев на угол около 3,5° при росте многослойных пленок.

8. Установлены закономерности устойчивого получения инверсии анизотропного магнитосопротивления для пленок Co_2FeSi и Co_3Si и одноосной магнитной анизотропии при росте пленок сплавов Гейслера; корреляция минимума коэрцитивной силы H_c на температурной зависимости с упорядоченной структурой сплавов Гейслера Co_2FeSi , Co_3Si , Co_2NiSi и Co_2FeAl .

9. Расширены возможности использования литографии с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) проводящим зондом для формирования оксидной маски на поверхности пленки Nb с последующим электрохимическим травлением для формирования структур из пленок большей толщины по сравнению с традиционной ACM литографией.

<u>Апробация работы.</u> Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1. Семинары ИПТМ РАН и Института микроэлектроники (г. Мадрид, Испания).

2. XVII Российская конференция по электронной микроскопии ЭМ'98, Черноголовка, 15-18 июня 1998 г.;

3. Международный симпозиум IVC-14, ICSS-10, NANO-5, QSA-12, Birmingham, UK 1998;

4. International conference on Physics of low dimensional system (PLDS- 1-3), Chernogolovka, Russia, 2001;

5. «Scanning Probe Microscopy» - International Workshop (Russia, Nizhny Novgorod) 2003, 2005 гг.;

6. International Conference «Micro- and Nanoelectronics» (Russia, Zvenigorod) 1998, 1999, 2003, 2007, 2009, 2012; 2014, 2016, 2018, 2021 гг.;

7. International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology», St.-Petersburg, Russia, 1998, 1999, 2003 гг.; Belarus, Minsk 2009;

8. IV Euro-Asian Symposium «Trends in magnetism» EASTMAG-2010 (Russia, Ekaterinburg) 2010;

 Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника», (Россия, Нижний Новгород), 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012; 2013, 2018, 2019, 2020, 2021, 2023 гг.

Краткое содержание работы.

Во *введении* обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели, обсуждается научная новизна и практическая значимость выполненной работы. Представлен список публикаций по материалам диссертации.

В *первой главе* дан краткий обзор особенностей эпитаксиального роста, обращено внимание на особенности осаждения методом ИЛО и на рост островковых пленок. Рассмотрены размерные эффекты проводимости тонких пленок, проводимость двухслойных пленок и баллистический транспорт, в том числе баллистические ферромагнитные наноконтакты. Рассмотрены понятия анизотропного и туннельного магнитосопротивления. Дан краткий обзор публикаций по исследованию особенностей эпитаксиального роста и электронной проводимости пленок тугоплавких (Mo, Nb, W), ферромагнитных (Ni, Fe) металлов. Рассмотрено понятие половинных металлов и приведен краткий обзор по получению их эпитаксиальных пленок (Fe₃O₄, полные сплавы Гейслера). Введены основные понятия для диодных структур металлдиэлектрик-металл как детектор и ИК и видимого излучения (с NiO в качестве диэлектрика).

Во *второй главе* описаны методики выращивания методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме эпитаксиальных тонких одинарных и гетероэпитаксиальных металлических пленок тугоплавких, ферромагнитных и половинных металлов, включая реактивное осаждение в атмосфере кислорода, а также изготовления наноструктур на основе этих пленок. Рассмотрено использование метода АСМ литографии проводящим кантилевером для создания масок на поверхности пленок Nb с последующим электрохимическим травлением, позволяющий АСМ литографии расширить возможности для получения структур из пленок металлов большей толщины по сравнению с традиционной АСМ литографией. Кратко рассмотрены используемые методы исследования пленок.

В *третьей главе* приведены результаты по исследованию основных ростовых закономерностей для получения на подложках из монокристаллического сапфира Al₂O₃

(-1012) методом импульсного лазерного осаждения эпитаксиальных тонких пленок тугоплавких металлов Мо и Nb, имеющих максимально большие длины пробега электронов, а также по исследованию структуры их объема и поверхности. Рассмотрено влияние как строения поверхности пленок на их проводимость, так и внутренней границы раздела (в двухслойных пленках) и толщины промежуточного слоя (в трехслойных пленках) на продольную проводимость гетероэпитаксиальных пленок Мо и Nb, имеющих максимально большие длины свободного пробега электронов. Рассмотрена проводимость баллистических металлических наноструктур на основе высококачественных пленок тугоплавких металлов Мо и Nb, а также температурные эффекты при баллистическом переносе электронов в многотерминальных эпитаксиальных вольфрамовых наноструктурах на подложках MgO/GaAs (001).

В четвертой главе приведены результаты по исследованию основных ростовых закономерностей для получения эпитаксиальных тонких пленок ферромагнитных металлов Ni и Fe методом импульсного лазерного осаждения на подложках из монокристаллического сапфира А- и R- ориентации, имеющих максимально большие длины пробега электронов, исследованию структуры их объема и поверхности. Показана морфологии, магнитополевых И СВЯЗЬ электронно-транспортных характеристик для эпитаксиальных пленок Fe. Рассмотрены особенности получения островковых пленок Fe с максимальным размером зерен и влияние на них факторов неравновесности. Показано наличие как гигантского магниторезистивного эффекта в баллистических наноструктурах из Ni, так и обменного сдвига в плёночных структурах NiO/Ni. Рассмотрены туннельные структуры Ni/NiO/Fe, а также перемагничивание микроструктур под действием спин-поляризованного тока.

В *пятой главе* приведены результаты по по исследованию основных ростовых закономерностей для получения эпитаксиальных тонких пленок металлов Fe_3O_4 методом импульсного лазерного осаждения на подложках из монокристаллического сапфира С- и R- ориентации, определено плато устойчивого роста. Для сплавов Гейслера Co₂FeSi, Co₂FeAl, Fe₂CoAl, Co₃Si и Co₂NiSi на подложках из монокристаллического сапфира A- и R- ориентации также приведены результаты по исследованию особенностей их роста. Рассмотрено влияние условий роста на магнитосопротивление таких пленок. Показаны условия достижения инверсного магнитосопротивления и в плоскости пленок одноосной магнитной анизотропии.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих научных статьях:

1. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Петрашов В.Т. Электрофизические свойства эпитаксиальных пленок ниобия, полученных импульсным лазерным испарением // Физика Твердого Тела. – Т. 38. – № 11. – С. 3212-3219.

2. Malikov I.V., Mikhailov G.M. Electrical and structural properties of monocrystalline epitaxial Mo films, grown by LAD // Journal of Applied Physics. – V. 82. – № 11. – P. 5555-5559.

3. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Petrashov V.T. The growth temperature effect on electrical properties and structure of epitaxial refractory metal films // Thin Solid Films. 1997. – V. 293. – P. 315-319.

4. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Черных А.В. Влияние квантового размерного эффекта для скользящих электронов на электронную проводимость металлических пленок // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 66. – № 11. – С. 693-699.

5. Mikhailov G.M., Aparshina L.I., Dubonos S.V., Koval Yu.I., Malikov I.V., Chernykh A.V. Fabrication of monocrystalline refractory metal nanostructures, capable ballistic electron transport // Nanotechnology. – 1998. – V. 9. – \mathbb{N} 1. – P. 1-5.

6. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V. Novel Class of Metallic Low-Dimensional Structures, Characterised by Surface Dominated Electron Transport // Physics of Low-Dimensional Structures. 1999. – V. 3/4. – P. 1-24.

 Malikov I.V., Mikhailov G.M. Epitaxial bilayered Nb-Mo (001) films: growth, characterisation and size effect in electron conductivity // Thin Solid Films. – 2000. – V. 360. – P. 278-282.

 Михайлов Г.М., Маликов И.В. Об осцилляционной зависимости проводимости трехслойных структур Mo-Nb-Mo // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – № 12. – С. 730-735.

9. Boubeta C.M., Menendez J.L., Costa-Kramer J.L., Garcia J.M., Anguita J.V., Bescos B.,. Cebollada A., Briones F., Chernykh A.V., Malikov I.V., Mikhailov G.M. Epitaxial metallic nanostructures on GaAs // Surface Science. – 2001. – V. 482-485. – P. 910-915. 10. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Fomin L.A., Joyez P., Pothier H., Esteve D., Olsson E. Signatures of ballistic transport in the magnetoresistance of nanostructures made of single-crystalline refractory metals // Nanotechnology. – 2002. – V. 13. – P. 226-230.

11. Aparshina L.I., Chernykh A.V., Fomin L.A., Malikov I.V., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Epitaxial metallic electrodes, quantum dots and wires for application in solid-state qubit technology // Proceedings of SPIE. – 2003. – V. 5128. – P. 83-90.

12. Редькин А.Н., Маляревич Л.В., Маликов И.В., Михайлов Г.М. Электрохимическое травление пленки ниобия через оксидную наномаску, сформированную с помощью проводящего зонда атомно-силового микроскопа // Микроэлектроника. – 2003. – Т. 32. – № 2. – С. 112-115.

13. Fomin L.A., Malikov I.V., Mikhailov G.M. The study of magnetic contrast size dependence in epitaxial Iron nanostructures // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2003. – V. 3/4. – P. 93-96.

14. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Magnetic Epitaxial Nanostructures from Iron and Nickel // International Journal of Nanoscience. – 2004. – V. 3. – № 1-2. – P. 51-57.

15. Fomin L.A., Malikov I.V., Chernykh A.V., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Epitaxial metallic nanostructures: nanotechnology, characterization and electron transport properties / New topics in nanotechnology research. – Ed. Matthew F. Ginobili. – New York. – 2007. – P. 97-116.

16. Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю., Калач К.М., Пяткин С.В., Михайлов Г.М. Исследование морфологии и магнитного контраста поверхности эпитаксиальных ферромагнитных структур // Поверхность. – 2008. – Т. 2. – С. 27-32.

17. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Epitaxial Fe films and structures // Proceedings of SPIE. – 2008. – V. 7025. – P. 70250U.

18. Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю., Михайлов Г.М. Магнитное строение и магнетосопротивление эпитаксиальных микроструктур из железа: влияние формы и магнитной кристаллографической анизотропии // Микроэлектроника. – 2008. – Т. 37. – № 5. – С. 1-14.

19. Чигарев С.Г., Фомин Л.А., Маликов И.В., Михайлов Г.М., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М. Анизотропное магнитосопротивление эпитаксиальной монокристаллической пленки Fe (001) наноразмерной толщины // Радиотехника и электроника. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 120-126.

20. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Epitaxial Ni films for ballistic ferromagnetic nanostructures // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519. – № 1. – P. 527-535.

21. L.A. Fomin, I.V.Malikov, S.V. Pyatkin, Mikhailov G.M., The micromagnetic ground states in epitaxial Fe (001) microstructures // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – $2010. - V. 322. - N_{2} 7. - P. 851-857.$

22. Mikhailov G.M., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Malikov I.V., Chernikh A.V. Complementary Analysis of Epitaxial Fe (001) Films with Improved Electronic Transport and Magnetic Properties // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 168-169. – P. 300-302.

23. Фомин Л.А., Маликов И.В., Калач К.М., Пяткин С.В., Зильберман П.Е., Михайлов Г.М. Переключение направленности круговой намагниченности квадратных эпитаксиальных микроструктур Fe (001) спин-поляризованным током // Микроэлектроника. – 2013. – Т. 42.– № 5. – С. 383-387.

24. Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Malikov I.V., Mikhailov G.M. Micromagnetic states in Fe (001) rectangular epitaxial microstructures: The effect of magnetic anisotropy and aspect ratio // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2013. -V. 330. -P. 6-11.

25. Vinnichenko V.Yu., Fomin L.A., Malikov I.V., Mikhailov G.M. Size and orientation effect on micromagnetic states in rectangular epitaxial Fe (011) microstructures // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 385. – P. 451-456.

26. Маликов И.В., Березин В.А., Фомин Л.А., Михайлов Г.М. Геометрические эффекты в вольт-амперной зависимости крестообразной МДМ-структуры Ni/NiO/Fe // Микроэлектроника. – 2018. – Т. 47. – № 3. – С. 205-211.

27. Malikov I.V., Fomin L.A., Berezin V.A., Chernykh A.V., Rai D.P., Mikhailov G.M. Study of the Fe₂CoAl heusler alloy films growth on the R-plane sapphire substrate by scanning probe microscopy // Ferroelectrics. – 2019. – V. 541. – N_{2} 1. – P. 79–92.

28. Маликов И.В., Березин В.А., Фомин Л.А., Михайлов Г.М. Эпитаксиальный рост слоев Fe₃O₄ на С-плоскости монокристаллического сапфира методом импульсного лазерного осаждения // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 44-51.

29. Malikov I.V., Fomin L.A., Berezin V.A. Magnetic anisotropy and morphology of Co₂FeAl films grown on sapphire surface and microstructures made from them // Ferroelectrics. – 2020.

– V. 559. – № 1. – P. 150-161.

30. Маликов И.В., Березин В.А., Фомин Л.А., Черных А.В. Эпитаксиальные пленки Fe₃O₄, выращенные методом импульсного лазерного осаждения на R-плоскости сапфира // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 1–8.

31. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А., Черных А.В., Логинов А.Б., Логинов Б.А. Зондовая микроскопия и электронно-транспортные свойства тонких эпитаксиальных пленок Мо на сапфире // Журнал Технической Физики. – 2020. – Т. 90. – № 11. – С. 1830-1837.

32. Rai D.P., Lalrinkima, Lalhriatzuala, Fomin L.A., Malikov I.V., Sayede A., Ghimire M.P., Thapa R.K., Zadeng L. Pressure dependent half-metallic ferromagnetism in inverse Heusler alloy Fe₂CoAl: a DFT+U calculations // RSC Advances. – 2020. – V. 10. – P. 44633–44640.

33. Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A., Perevozchikova Yu.A., Bannikova N.S., Patrakov E.I., Naumova L.I., Semiannikova A.A., Milyaev M.A., Korenistov P.S., Marchenkov V.V. Structure and magnetic properties of the Co_2FeAl and Co_2NiSi Heusler alloy films // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1686. – No 1. – P. 012043.

34. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А., Рассадин А.Э., Логинов А.Б., Логинов Б.А. Сравнение СТМ и АСМ измерений тонких пленок Мо с моделью Кардара-Паризи-Жанга // Журнал Технической Физики. – 2021. – Т. 91. – № 10. – С. 1466-1473.

35. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А. Магнетосопротивление пленок Co₂FeAl на А-плоскости сапфира // Поверхность. – 2022. – Т. 7. – С. 11–15.

36. Mikhailov G.M., Chernykh A.V., Malikov I.V., Fomin L.A. Multiterminal epitaxial tungsten nanostructures on MgO/GaAs (001) substrates: Temperature effects in ballistic electron transport // Journal of Applied Physics. – 2022. – V. 132. – N_{2} 16. – P. 164304.

37. Chernykh A.V., Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A. Iron island films on sapphire grown by pulsed laser deposition with in situ electrical resistance monitoring // Applied Surface Science. – 2023. – V. 610. – P. 155471.

38. Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A., Trofimov O.V. Observation of the Stranski-Krastanow mechanism during the ultrathin Mo film growth on the sapphire R-plane // Applied Surface Science. – 2023. – V. 637. – P. 157904.

<u>Патент</u>: Ячейка магнитной памяти с произвольным доступом. Патент 2704732С1 Российская Федерация, МПК G11C11/15, G11C11/16 [Текст] / Фомин Л.А., Маликов И.В., Черных А.В.; Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук ; заявлено: 14.12.2018 ; опубликовано: 30.10.2019, Бюллетень № 31. - 11 с. : ил.

Личное участие автора в выполнении работы

Концепция диссертации, формулировка цели и постановка решаемых в ней задач отражает точку зрения и творческий взгляд автора на рассматриваемую проблему. результаты диссертации, особенно в части проведения Основные процессов эпитаксиального роста пленок проведены лично автором. По Главе 3 исследования пленочных структур проведены практически полностью автором, по Главе 4 при активном участии Л.А. Фомина, В.Ю. Винниченко, Г.М. Михайлова и А.В. Черных. Результаты, изложенные в Главе 5, получены при активном участии В.А. Березина. Изготовление наноструктур проводилось при участии Л.И. Апаршиной и С.В. Пяткина. Участие соавторов отражено в совместных публикациях. Во всех совместных работах автор участвовал в постановке задач, разработке методик исследования, проектировании устройств на основе эпитаксиальных структур, обработке и анализе полученных результатов, написании научных статей, докладов и патентов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

При написании обзора литературы, а так же самого диссертационного исследования было использовано большое количество как оригинальных научных, так и обзорных работ, ссылки на которые приведены в тексте. Так же частично использованы материалы моей кандидатской диссертации¹.

1.1. Получение пленок

Тонкие пленки находят самое широкое применение в современной микроэлектронике [1]. Структура тонких пленок существенно отличается от структуры массивных материалов. Процесс формирования пленок в значительной степени зависит не только от технологии нанесения, но также от материала и структуры подложки [2].

Электрические свойства тонких сплошных пленок металлов могут отличаться от тех же свойств соответствующих объемных материалов из-за большого числа различных явлений. Часто, из-за специальных процедур приготовления, пленки бывают островковыми, имеют поры, каналы и другие типы дефектов, т.е. имеют специфическую структуру, существенно отличную от объемной [2; 3]. Геометрия пленки, как таковая, в которой один из ее размеров существенно меньше двух других, делает пленку как бы двумерным объектом, что также может сказаться на электрических свойствах за счет проявления размерных эффектов. Двумерная геометрия пленки предполагает, что влияние поверхности на электрические свойства пленок может быть существенным, а сама структура поверхности определяется процессом получения пленки. Такие факторы, как корреляционная длина и амплитуда шероховатости на поверхности пленок, несущественные для массивных материалов, становятся для тонких пленок важными. Это оказывает влияние удельную проводимость другие на И кинетические характеристики. Однако, невозможно исследовать влияние поверхности на проводимость пленки изолированно от других аспектов. Причины различий в электропроводности тонких металлических пленок и объемных материалов приведены на Рисунке 1.1 [3].

¹ Маликов Илья Валентинович. Гетероэпитаксиальные планарные структуры из монокристаллического молибдена и ниобия и их электронно-транспортные свойства : диссертация ... кандидата физикоматематических наук : 05.27.01. – Черноголовка. – 2000. - 161 с.

Тонкие пленки могут обладать кристаллической структурой, существенно отличающейся от структуры соответствующего объемного материала. Она зависит как от способа получения пленки, так и от режима ее получения. Большинство «чистых» физических эффектов получено и изучено с использованием монокристаллических образцов, в которых свойства в наиболее полной степени соответствуют реальной физической картине того или иного явления, не подвергнутому влиянию различного

рода дефектов. При изучении пленочных образцов необходимо избежать, по возможности, влияния структурных дефектов на их свойства. Поэтому, наибольший интерес представляют пленки с объемной структурой, максимально приближенной к монокристаллическому объемному материалу, т.е. монокристаллические пленки.





1.1.1. Особенности роста эпитаксиальных пленок

Рост пленок обычно происходит в условиях значительного пересыщения паровой фазы, когда скоростью ре-испарения атомов можно пренебречь. Рост пленок является динамическим процессом и требует учета не только термодинамических принципов, но и рассмотрения кинетики процесса. Учет всех параметров системы является чрезвычайно трудной задачей.

Рост пленок это сложное многоступенчатое явление. На него влияют не только термодинамика, но и кинетика происходящих процессов, а конечный результат определяется конкуренцией этих двух факторов.

Движущей силой процесса конденсации из паровой фазы является уменьшение свободной энергии системы в случае, когда давление паров конденсирующегося вещества больше равновесного. Первым этапом конденсации считается столкновение атомов осаждаемого вещества с подложкой. После столкновения атомы могут адсорбироваться и закрепиться на подложке или через некоторый промежуток времени $\tau_{ads} = (1/v)exp(E_{ads}/kT)$ испариться. Здесь E_{ads} - энергия адсорбции, v - частота колебаний атомов. Адсорбированные атомы создают плотность атомов n_1 на поверхности с числом мест *n*_o на единицу площади. Адатомы могут мигрировать по поверхности с коэффициентом диффузии $D = (v_o a^2/z) exp(-E_{diff}/kT)$, где высота барьера E_{diff} , v_o - частота попыток преодолеть потенциальный барьер, z - число соседних положений, куда может перескочить атом, а - длина перескока. Адатомы могут при столкновениях образовывать островки-кластеры. Малые островки часто нестабильны и распадаются на отдельные атомы, но по мере роста размера островков они становятся более стабильными, и вероятность их распада уменьшается. Важно понятие критического островка, определяемого как минимальный размер островка, присоединение к которому одного атома делает островок стабильным.

Для процесса зародышеобразования и дальнейшего роста островков можно записать систему уравнений [4]:

$$\frac{dn_j}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{ads}} + 2\delta_2 n_2 + \sum_{j=3}^i \delta_j n_j - 2\sigma_1 D n_1^2 - n_1 \sum_{j=2}^i \sigma_j D n_j - n_1 \sigma_x D n_x$$
(1.1)

 n_1 - плотность адатомов,

R - скорость осаждения, второй член характеризует десорбцию, третий член - субкритические кластеры и четвертый член - стабильные кластеры.

$$\frac{dn_{j}}{dt} = n_{1}\sigma_{j-1}Dn_{j-1} - \delta_{j}n_{j} + \delta_{j+1}n_{j+1} - n_{1}\sigma_{j}Dn_{j}$$
(1.2)

Уравнение характеризует метастабильные кластеры, и последнее уравнение характеризует стабильные кластеры.

$$\frac{dn_x}{dt} = n_1 \sigma_i D n_1 \tag{1.3}$$

*n*₁ - концентрация адатомов,

D - коэффициент диффузии,

 σ - число, характеризующее способность островков захватывать диффундирующие адатомы.

Скорость распада:

$$\delta^{j+l} \sim exp(-\Delta E_j^{j+l}/kT)$$
 (1.4),
где - ΔE_j^{j+l} - разность в энергии между (*j*+1)-м и *j*-м островком.

В случае пренебрежения реиспарением атомов решение системы уравнений дает концентрацию островков, нормированную на концентрацию мест адсорбции:

$$\frac{n_x}{n_0} = \eta(\Theta, i) \left(\frac{R}{Dn_0^2}\right)^{\chi} \exp\left(\frac{E_i}{(i+2)k_BT}\right)$$
(1.5),

где $\eta(\Theta, i)$ – численный множитель.

Для i = 1-5 $\eta \approx 0,2-0,3$, $\chi = i/(i+2)$, *i*- размер критического зародыша, E_i - энергия связи критического островка, которая определяется числом связей между ближайшими соседними атомами. Экспериментально определив концентрацию зародышей при различных температурах и скоростях роста можно определить размер критического островка, энергию активации диффузии, частоту колебаний и другие параметры роста пленки [5]. В общем упрощенном случае эту зависимость можно записать в виде отношения скорости осаждения *R* к коэффициенту диффузии *D*:

$$N \sim (R/D)^{\chi} \tag{1.6}$$

Здесь следует заметить, что и многие другие процессы имеют вид, описываемой зависимостью вида (1.6), только параметр χ будет иметь другие значения [6].

Обычно выделяют четыре начальных последовательных режима роста пленки. В режиме зародышеобразования при малых покрытиях концентрация адатомов много больше концентрации островков и вероятность нового зародышеобразования превышает вероятность присоединения адатома к уже существующему островку. В этом режиме $n_1 \propto \Theta$, а $n_x \propto \Theta^3$, Θ - степень покрытия.

По мере осаждения концентрация островков увеличивается, и для атома вероятности столкнуться с другим адатомом или присоединиться к уже существующему островку постепенно сравниваются, что соответствует режиму промежуточных покрытий. Концентрация адатомов достигает максимума и начинает уменьшаться как $n_1 \propto \Theta^{1/3}$, а концентрация островков продолжает увеличиваться как $n_x \propto \Theta^{1/3}$. С увеличением концентрации островков среднее расстояние между островками становится равным средней длине пробега адатомов, и дальнейшее осаждение приводит исключительно к росту размеров островков. Концентрация островков достигает максимальной величины. Это соответствует режиму агрегации, который обычно происходит при покрытии подложки равном 0,1-0,4 монослоям. Дальнейшее осаждение приводит к режиму коалесценции, когда островки начинают соединяться вместе, и перколяции - важному режиму для роста проводящих пленок. В последнем случае образуются непрерывные проводящие каналы, соединяющие островки между собой [7].

Следует различать собственно коалесценцию - слияние двух островков, столкнувшихся в процессе роста, с образованием одного, но с меньшей поверхностью и созревание [8] - рост крупных островков за счет диффузионного распада мелких. Обычно первое наблюдают в процессе осаждения, а второе играет большую роль в перерывах. Время коалесценции записывается как $\tau = R^4/B$, где $B = D_s \gamma \Omega^2 \rho/kT$, D_s коэффициент диффузии, γ - поверхностное натяжение, Ω атомный объем, ρ - плотность атомов на поверхности. Т.е. время коалесценции зависит от размера островка в четвертой степени. Движущей силой процесса созревания является уменьшение химический потенциала круглого островка радиуса r, который равен $\mu(r) = \gamma S/r$, где γ линейное натяжение ступени, S - площадь, занимаемая одним атомом.

Существует три известных режима роста пленок [9; 10] а) Франка-ван дер Мерве (ФвМ, послойный или 2D рост), б) Вольмера-Вебера (ВВ, островковый или 3D рост) и в) Странского-Крастанова (СК, послойный рост на начальных стадиях с последующим переходом к трехмерному росту или 2D-3D рост).

В случае квазиравновесных условий (высокая температура и малая скорость роста) режим роста определяется соотношением поверхностных энергий подложки, растущей пленки и их интерфейса (критерий Бауэра, $\Delta \gamma \equiv \gamma_f + \gamma_{sff} - \gamma_s$, где γ_s , γ_f и γ_{sff} поверхностная энергия подложки, растущей пленки и их интерфейса соответственно [6]). В зависимости от величины $\Delta \gamma$ можно выделить два возможных механизма роста: послойный рост или рост ФвМ ($\gamma_s \geq \gamma_f + \gamma_{sff}$) и островковый рост BB ($\Delta \gamma > 0$). В первом случае формирование каждого последующего слоя пленки происходит только после завершения роста предыдущего слоя (идеальная эпитаксия), во втором случае пленка с самого начала растет на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. В случае, когда величина $\Delta \gamma$ меняет свой знак во время роста пленки, возможен третий механизм - послойный-плюс-островковый рост по механизму СК. В этом случае, после завершения формирования двумерного слоя и по мере увеличения энергии интерфейса, из-за решеточного несоответствия между подложкой и растущей пленкой с увеличением толщины слоя при некоторой критической толщине наблюдается переход от послойного

к островковому росту. Таким образом, при гетероэпитаксиальном росте, т.е. когда материалы пленки и подложки различаются, рост напряженных слоев на поверхности может формироваться массив упругонапряженных островков, упорядоченных по форме и размеру.

Наиболее широко используемым процессом получения монокристаллических пленок является эпитаксия [2; 11] Эпитаксия -ЭТО ориентированный ИЛИ монокристаллический рост материала на другом материале, при котором существует кристаллографическое соответствие между выращиваемым материалом и материалом подложки. Для эпитаксиального выращивания необходимо использовать монокристаллические подложки. Основными видами эпитаксии являются гомоэпитаксия - когда материал пленки и подложки совпадает - и гетероэпитаксия ориентированное выращивании пленки на подложке из другого материала [2].

Наиболее предпочтительным, хотя и часто трудно достижимым на практике, является режим ФвМ двумерного роста, особенно при создании многослойных структур, имеющих гладкую и резкую границу раздела между слоями. Часто для эпитаксиального роста в 2D режиме в самостоятельный механизм выделяют так называемый режим течения ступенек (step-flow mode). В этом режиме адатомы не образуют двумерные зародыши, которые постепенно смыкаются с образованием сплошного слоя прежде чем произойдет зародышеобразование в следующем слое, а встраиваются в существующие на поверхности ступени, которые как бы «текут», образуя двумерную пленку. При 2D росте его можно контролировать с помощью потока электронов или атомов Не, направленных под малым углом к подложке. В этом случае интенсивность отраженного от растущей пленки пучка будет осциллировать в соответствие с достройкой или максимальной неровностью растущего слоя.

Для случая гомоэпитаксии термодинамика предсказывает послойный рост ФвМ. Однако рост часто происходит в условиях далеких от равновесия, и кинетические ограничения могут сильно влиять на механизм роста.

При высоких температурах, если рост происходит около равновесия, форма формирующегося стабильного зародыша, и, следовательно, топография последующего роста 2D (послойный рост) или 3D (островковый рост) [9; 10] определяются термодинамикой (соотношением свободных энергий поверхностей и объема). При более низких температурах на рост пленки могут оказывать влияние различные

неравновесные процессы, что сопровождается изменением морфологии растущей пленки [12]. В этом случае, на конечную морфологию пленки оказывает влияние преобладающий механизм транспорта вещества в процессе упорядочивания пленки. Различные физические процессы и специальные технологические приемы делают чрезвычайно обширным видимое проявление тех или иных термодинамических и кинетических закономерностей в конечных пленочных структурах.

Чрезвычайно важным при росте является не только диффузия атомов по плоской террасе, но и межслоевой массоперенос, связанный с диффузией атомов со ступеньки на ступеньку. Адатом, пришедший к краю ступени с верхней стороны, сталкивается с барьером, который может быть больше диффузионного барьера на ступеньке. Этот дополнительный барьер называется барьером Эрлиха-Швобеля (ЭШ) [13-15] и связан с тем, что при пересечении края ступени адатом проходит через положение с меньшим числом соседей (Рисунок 1.2). Эффективность межслойного массопереноса выражается коэффициентом прохождения $s = exp(-\Delta E_s/k_bT)$, где $\Delta E_s = E_s - E_{diff}$.



Рисунок 1.2 — Схема потенциального рельефа поверхности вблизи ступени. ΔEs - барьер ЭШ, который адатом (темный кружок) должен преодолеть в дополнению к диффузионному барьеру E_{diff} на ступеньке, чтобы оказаться на нижней террасе [7].

В зависимости от скоростей межслоевого и внутрислоевого переноса гомоэпитаксиальный рост может проходить по одному из трех возможных механизмов: рост за счет течения ступенек, послойный или многослойный рост.

В случае существования барьера ЭШ более вероятным может стать образование нового зародыша на ступеньке или на вершине плоского двумерного зародыша, а не понижение энергии атома за счет встраивания в нижележащую ступеньку. Таким образом при изменении скорости осаждения или температуры подложки может происходить изменение механизма роста. Зависимость механизма роста представляют в виде диаграммы механизмов роста в координатах температура - скорость напыления, показанной на Рисунке 1.3.

Теоретически линия раздела между послойным и многослойным ростом определяется условием:

$$s \cdot \lambda = 1 \Leftrightarrow R = \lambda_0^{2(i+2)/i} \exp\left(-\frac{E_i / i + E_{diff} + E_{ES} \cdot 2(i+2) / i}{k_B T}\right)$$
(1.7)

а линия перехода к росту за счет движения ступенек

$$\lambda \cong L \Leftrightarrow R = \left(\frac{\lambda_0}{L}\right)^{2(i+2)/i} \exp\left(-\frac{E_i / i + E_{diff}}{k_B T}\right)$$
(1.8)

где *L* - ширина террасы,

 $\lambda = N^{\text{-}1/2}$ - среднее расстояние между островками, R - скорость напыления, i - размер критического зародыша.



Экспериментальное определение величины барьера ЭШ представляет достаточно трудоемкую задачу, которая в итоге сводится к выявлению момента появления второго слоя зародышей на уже существующих. Более подробные сведения об этом можно найти в [6; 16-18]. Величины барьеров ЭШ ΔE_s для различных металлов: Ag (111) - 0,13-0,19 эВ [18]; Pt (111) - 0,15-0,27 эВ [18]; Pt (111) - 0,32 эВ [6]; Fe (001) - 0,05-0,1 эВ [6]; W (011) - 0,2 эВ[6].

Существование барьера ЭШ приводит к многочисленным необычным эффектам, например, возвратному механизму роста [19]. Он заключается в том, что существует не только высокотемпературный рост двумерных эпитаксиальных пленок, но и другой более низкотемпературный «возвратный» режим двумерного роста. При этом осцилляции интенсивности отраженного пучка электронов или атомов Не, существующие в начальный момент времени эпитаксиального осаждения пленок при

высокой температуре, с понижением температуры роста сначала исчезают, а затем возникают вновь. Подобный, но слабый эффект был обнаружен для меди и других металлов. Переход от осцилляционной зависимости интенсивности отражения при высокой температуре осаждения К экспоненциально спадающей объясняется существованием барьера на краю ступеньки. Существование возвратного режима послойного роста должно свидетельствовать о том, что потенциальный барьер при миграции атома через ступеньки исчезает с уменьшением размеров террас (зародышей). Также барьер ЭШ приводит к эффекту Зенона [20], когда в случае первоначальных зародышей большого размера процесс коалесценции требовал большого времени и прошел не полностью так, что между островками образовались поры. В случае барьера ЭШ заполнение таких пор возможно только за счет атомов, поступающих непосредственно в отверстие, и сама пора с ростом толщины пленки будет становиться только глубже и в пределе не заполнится никогда.

Для гетероэпитаксии важным является параметр решеточного несоответствия [9], определяемый как f = (b-a)/a, а расстояние между дислокациями равно: s = ab/|b-a| (1.9),

где *b* и *a* - параметры решетки пленки и подложки.

Для подложки и пленки с различными типами симметрии, например (111)ГЦК/(110)ОЦК решеточные несоответствия в двух перпендикулярных направлениях в плоскости подложки могут быть различны [21; 22] и существенно зависят от взаимной ориентации пленки и подложки.

Относительно небольшие несоответствия решеток могут быть аккомодированы за счет упругих напряжений, т.е. за счет деформации решетки так, что напряженная решетка растущей пленки имеет в плоскости подложки ее параметры, при этом в перпендикулярном направлении параметр решетки пленки иной, чтобы сохранить объем элементарной ячейки. Такой тип роста называется псевдоморфным. При больших несоответствиях решеток напряжения снимаются за счет образования дислокаций несоответствия. Согласно теории равновесия Matthews-Blakeslee общая энергия пленки с дислокациями несоответствия состоит из двух частей, связанных с упругими напряжениями и дислокациями [23]. Общая энергия пленки с дислокациями:

$$E_{T} = \frac{Mh(\varphi - b/S)^{2}}{1 - \nu} + \frac{2\mu b^{2} \ln(\beta h/b)}{4\pi (1 - \nu)S}$$
(1.10),

где М - модуль упругости,

h - толщина пленки,

μ - модуль сдвига (для пленки и подложки принимается одинаковый),

b - Вектор Бюргерса,

S - расстояние между дислокациями,

v - коэффициент Пуассона,

 β - коэффициент порядка единицы,

 $(\varepsilon - b/S)$ - остаточная деформация.

Первый член уравнения (1.10) - упругая энергия, второй член - энергия с дислокациями.

Критическая толщина пленки *h*_c, при которой происходит образование дислокаций определяется выражением:

$$\frac{h_c}{\ln(\frac{\beta h_c}{b})} = \frac{\mu b}{4\pi (1-\nu)M\varepsilon}$$
(1.11),

Ниже критической толщины пленки *h_c* псевдоморфный рост энергетически более выгоден, чем релаксированный дислокационный рост. В некоторых случаях вектор Бюргерса дислокаций может быть наклонен к границе раздела [9; 24].

При гетероэпитаксии важен рост по СК, начинающийся как псевдоморфный рост. В дальнейшем образуются трехмерные островки, в начальный момент времени с изменяющимися параметрами решетки с толщиной и затем сменяющиеся образованием дислокаций несоответствия. Вид таких островков даже в одной системе может быть различным и зависит от условий роста пленки.

Важную роль при росте пленок и особенно случае гетероэпитаксии могут играть поверхностно-активные вещества. В англоязычной литературе surfactants и interfactants. Первые могут влиять на высоту барьера ЭШ, понижая ее, и таким образом способствуя двумерному росту пленки [25]. Причем, в некоторых случаях высота барьера может стать отрицательной. Во втором случае происходит изменение поверхностной энергии подложки, и диффузионный барьер для миграции атомов возрастет. Это будет способствовать образованию более мелких островков и, таким образом, двумеризации растущей пленки [26].

Режим СК также является важным с точки зрения понимания и применения процессов, особенно процессов самоорганизации [27], происходящих при росте

гетероэпитаксиальных пленок. Проявления самоорганизации многообразны и не всегда поддаются тривиальному объяснению. Так, на начальных стадиях гетероэпитаксиального роста могут появиться не только типичные сферические [28] или ограненные зародыши [29], но и образования в виде полосок [30], звездочек [31] или дендритов [32]. Процессы самоорганизации интенсивно исследуются и находят применение, например, при создании полупроводниковых лазеров на квантовых точках [33].

Проявляющаяся полосчатая структура поверхностных образований может быть результатом не только проявления ступенек вицинальной поверхности растущей пленки [34], появляющихся из-за повторения вицинальной поверхности роста подложки или образования ее в процессе роста из-за введения дислокаций несоответствия и, соответственно, наклона оси роста пленки относительно подложки на небольшой угол [35], но и быть проявлением различных процессов, происходящих на поверхности растущей пленки. Это и образование меандров, и скопление ступенек, и образование фасеток, и различия коэффициентов диффузии вдоль разных направлений по поверхности пленки [36], и проявление эффекта затенения при косом напылении и т.д.

Некоторые из ростовых явлений до сих пор не нашли объяснения. Вообще, рост пленок необходимо рассматривать как искусство, которым должен владеть экспериментатор.

Для эпитаксии металлов Флинн (Flinn) нашел общее правило, касающееся оптимальной температуры роста [37]. Ссылаясь на общие характеристики большинства металлов, он пришел к приблизительным выражениям как для объемной $D_b(T)$, так и для поверхностной $D_s(T)$ диффузии как функции температуры. Используя разумные допущения для других параметров роста - например, величины атомарного потока и продолжительности роста - Флинн пришел к верхнему пределу для D_b (10⁻¹⁹ см²/с) и нижнему пределу для D_s (10⁻⁷ см²/с). Эти два предела предполагают узкий температурный диапазон для идеальной эпитаксии металла при $T \sim 3T_m/8$, где T_m - температура плавления.

При температурах, отличных от нуля, термическая активация предполагает, что атомы в кристалле колеблются около положения равновесия. В итоге, атом может перепрыгнуть со своего места на другое, образуя вакансию в заполненной плоскости. Структурные дефекты типа вакансий, адатомов, ступенек и выступов образуют

топологическую шероховатость даже на первоначально «идеальной» поверхности [38]. Если поверхность можно охарактеризовать набором значений $\{h_i\}$, которые представляют высоты в точках относительно выбранной плоскости в кристалле, то можно определить статистические средние значения [39]:

т.н. шероховатость поверхности:

$$\langle W \rangle = \sqrt{\langle W^2 \rangle} = \sqrt{\langle (h_i - \langle h_i \rangle)^2 \rangle}$$
(1.12)

среднеквадратичную разность высот:

$$G_{ij} = \left\langle (h_j - h_i)^2 \right\rangle \tag{1.13}$$

где скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всей поверхности и

корреляционную функцию А_{ії}, которая также связана и с другими параметрами:

$$A_{ij} = \left\langle h_i h_j \right\rangle = \left\langle W^2 \right\rangle - \frac{1}{2} G_{ij} \tag{1.14}$$

При анализе поверхности используется еще один параметр - корреляционная длина L_c , характеризующий средний размер поверхностных особенностей пленки. Корреляционная длина легко вычисляется из зависимостей корреляционной функции A_{ij} или средней разности высот G_{ij} , которые дают квазипериодические зависимости порядка L_c от расстояния на поверхности. Такие периодические зависимости вызывают сателлитные структуры на дифракционных изображениях, из положения которых можно легко вычислить корреляционную длину [39].

При рассмотрении процессов, происходящих на поверхности, вводится параметр T_R или температура разупорядочивания [39]. Она означает температуру, при которой происходит полное исчезновение первоначально существующих ступенек на поверхности материала. Температура разупорядочивания связана с температурой плавления T_m соответствующего металла как $T_R/T_m \cong 0,7$. Существуют достаточно слабые теоретические зависимости корреляционной длины и средней разности высот G_{ij} от толщины. Так, G_{ij} имеет логарифмическую зависимость для температур выше температур разупорядочивания и логарифмическую, переходящую в константу, - для более низких температур [39]. Средняя корреляционная длина зависит от толщины в степенях от 1/3 до 1/6 в зависимости от механизма происходящего процесса [39].

Несмотря на широкий интерес к исследованию особенностей эпитаксиального роста слоев, подавляющее большинство работ выполнено для полупроводниковых пленок. Что касается пленок металлов, то исследования проводились практически

только для металлов с ГЦК решеткой. Отсутствие данных об исследовании металлов с ОЦК решеткой отмечалось в обзоре [39]. За прошедшее со времени этой публикации время можно лишь отметить работу [40], в которой приведены результаты исследования роста пленок W и Mo с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), зависимости шероховатости и размера образований на поверхности выращенных пленок от их толщины.

1.1.2. Метод импульсного лазерного осаждения

Для получения чистых пленок металлов, как правило, требуются высоковакуумные и сверхвысоковакуумные условия, чтобы избежать взаимодействия с остаточными примесями вакуумной установки, т.к. большинство металлов являются достаточно химически активными.

Среди различных методов получения пленок путем испарения следует выделить метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Метод ИЛО подходит для нанесения широкого круга материалов, включая металлы, полупроводники, диэлектрики и сверхпроводники [41]. Чрезвычайно быстрый и интенсивный «нагрев» твердой мишени приводит к тому, что состав мишени полностью переносится на подложку. Это делает метод ИЛО удобным методом нанесения и простых веществ, и сложных соединений. Обычная скорость осаждения, за один импульс меньше одного монослоя, является подходящей для приготовления многослойных структур с малым периодом [42].

Преимуществом лазерного излучения является создание очень высоких плотностей мощности на ограниченных участках поверхности облучаемого материала, дающее возможность испарять материалы с высокими температурами плавления. Часть энергии лазерного излучения, падающего на поверхность мишени, поглощается в ней, а часть отражается. Для коротких наносекундных импульсов испарение происходит без изменения состава мишени. После начала испарения происходит взаимодействие излучения с испаренным материалом. Поглощение излучения приводит к образованию $10^4 - 10^7$ К. порядка плазмы, температура которой может достигать величин Взаимодействие излучения с плазмой ограничивает скорость испарения материала мишени. После образования плазма начинает расширяться, и ее температура падает. Термическая энергия преобразуется в кинетическую энергию составляющих плазму элементов, и они затем конденсируются на подложку. Кинетическая энергия может достигать сотен электронвольт, и это, в значительной степени, отличает метод ИЛО от классических методов испарения. Высокая кинетическая энергия частиц в пучке может как стимулировать эпитаксиальный рост, так и приводить к реиспарению или поверхностному перемешиванию атомов. Можно сказать, что физические свойства плазмы (температура, соотношение ионизованных частиц, форма факела и др.) могут определять условия роста. Все эти явления являются сложными и не могут быть строго предсказаны количественно. Угловое распределение испаряемых частиц в методе ИЛО является более направленным, чем зависимость от косинуса угла в случае термического испарения. Распределение определяется гидродинамикой расширения плазмы и первоначально происходит В направлении, как правило, перпендикулярному поверхности мишени [41].



Рисунок 1.4 – Схема взаимосвязи между временными масштабами осаждения и временем жизни адатома для импульсного осаждения в трех режимах: а) режим больших скоростей диффузии; б) режим промежуточных скоростей диффузии и в) режим малых скоростей диффузии [48].

Таким образом, выбор метода ИЛО обусловлен рядом преимуществ по сравнению с другими методами нанесения пленок, такими как: простота испарения мишени, в том числе из тугоплавких материалов, и образование плазмы, стимулирующей эпитаксиальный рост пленок, и понижение температуры такого роста, низкая средняя температура мишени во время осаждения, возможность использовать мишени небольшого размера из высокочистых материалов, и простота совмещения метода с высоковакуумной установкой.

Атомистическая модель зарождения и роста пленок, описанная в Разделе 1.1, должна также применяться для импульсных потоков атомов, с оговоркой на эффекты
энергетической бомбардировки [42-44]. Однако образование зародышей при импульсном осаждении, в отличие от непрерывного осаждения, которое предполагалось до сих пор, не так легко проанализировать в рамках уравнений скорости, поскольку интегрирование невозможно выполнить, когда поток R является прерывистым [45]. Вместо этого общее поведение масштабирования N_{sat} , заданное уравнениями (1.1-1.5), было адаптировано к импульсному осаждению путем сравнения относительных временных масштабов осаждения и диффузии на подложке [6; 46; 47]. Импульсный поток атомов может характеризоваться длительностью импульса или временем включения импульса t_{on} [сек], длительностью периода 1/f [сек], где f [Гц] - частота и мгновенной скоростью осаждения R_i [MC/cek] (см. Рисунок. 1.4). Для типичных методов импульсного осаждения можно принять значение $t_{on} << 1/f$. Общее количество вещества, нанесенное за импульс R_p [MC/имп] тогда является произведением $R_i t_{on}$, а средняя скорость осаждения $R_{av} = fR_p$ [MC/сек]. Две временные шкалы 1/f и t_{on} можно напрямую сравнить с временем жизни адатома $\tau = 1/N_{sat}D$ [сек], которое представляет собой продолжительность существования адатомов на подложке после выключения импульса. Исчезновение адатомов происходит из-за образования зародышей или захвата адатомов островками. Следовательно, насыщающая плотность островков используется для представления максимальной убыли адатомов, которая, в свою очередь, является причиной насыщения плотности островков.

В терминах зародышеобразования из паровой фазы можно выделить три различных режима поведения N_{sat} для импульсного осаждения с уменьшением коэффициента диффузии D или увеличением времени жизни τ_m . Если $\tau_m << t_{on}$, адатомы исчезают, как только выключается импульс, фактически зародышеобразование может происходить только во время импульса. Скорость осаждения R в уравнениях (1.1) и (1.5) может быть заменена на R_i , и размерную зависимость можно представить в виде $N_{sat} \propto (R_i/D)^{\chi}$, с χ равным либо $i^*/(i^*+2)$ для двумерного роста или $2i^*/(2i^*+5)$ для трехмерного роста. Оставшиеся два режима масштабирования зародышеобразования могу быть описаны в терминах χ с пониманием того, что они различаются для двумерного и трехмерного случаев. Если $t_{on} << \tau_m < 1/f$, адатомы сохраняются в течение времени между импульсами и способствуют образованию зародышей даже в отсутствие осаждения. Это приводит к уникальному режиму масштабирования, который зависит исключительно от количества вещества, осаждаемого за один импульс, $N_{sat} \propto R_p^{\chi/1+\chi}$.

вычисленный путем интегрирования уравнения (1.1)предположении В экспоненциального уменьшения количества адатома [47]. Наконец, если плотность адатомов сохраняется в течение нескольких импульсов, $t_{on} << 1/f << \tau_m$, образование зародышей может, произойти в любое время, и подложка эффективно «видит» только среднюю скорость осаждения R_{av} . Это приводит к масштабированию, идентичному для непрерывного осаждения $N_{satc} \propto (R_{av}/D)$, если R_{av} сделать сравнимой со скоростью непрерывного осаждения *R*. Условия для этих соотношений масштабирования были описаны в терминах скоростей осаждения R_i , R_p и R_{av} [6]; результаты двух различных подходов, а также различные характеристики масштабирования N_{sat} обобщены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Краткое описание трех различных режимов образования зародышей, обнаруженных при импульсном осаждении из паровой фазы, как с точки зрения соотношения масштабов во времени (вторая колонка), так и с точки зрения соотношения скоростей (третья колонка). Масштабирующая функция N_{sat} приведена в столбце четыре [48]

Режим	Временной	Критерий	$N_{sat} \propto$
зародышеобразования	масштаб		
Высокая скорость	$T_m << t_{on} << 1/f$	$(R_i/D)^{1-\chi} < R_p$	$(R_i/D)^{\chi}$
диффузии			
Средняя скорость	$T_{on} << \tau_m < 1/f$	$(R_{av}/D)^{1-\chi} < R_p < (R_i/D)^{1-\chi}$	$R_p^{\chi/(1-\chi)}$
диффузии			
Низкая скорость	$T_{on} << 1/f << \tau_m$	$R_p < (R_{av}/D)^{l-\chi}$	$(R_{av}/D)^{\chi}$
диффузии			

Как упоминалось ранее, атомарные процессы, участвующие в зарождении и росте при импульсном осаждении, аналогичны случаю непрерывного осаждения. Однако поведение коалесценции и возникновение морфологических переходов (удлинение и перколяция) могут быть радикально другими. Сообщалось, что энергетическая бомбардировка, обычно связанная с импульсным осаждением, может вызвать образование дополнительных поверхностных адатомов на коалесцирующих островках, эффективно способствуя коалесценции даже при больших размерах островков [49; 50]. Это приводит к задержке начала удлинения и перколяции таким образом, чтобы номинальная толщина пленки стала выше.

1.2. Электронная проводимость пленок

Понятие «тонкая пленка» является условным. Для более точного определения толщину пленки *d* необходимо сравнивать с каким-либо физическим параметром с размерностью длины, например, с характерными длинами рассматриваемого процесса проводимости (Рисунок 1.5) [3].

Закон Ома записывается в виде [51]:

$$j = \sigma E, \ c \ \sigma = \rho^{-1} = n e^2 \tau / m \tag{1.15},$$

где *j* - плотность тока,

 σ - удельная проводимость,

Е - напряженность электрического поля,

 ρ - удельное сопротивление,

n - плотность электронов,

е - элементарный заряд,

τ - время релаксации,

т - эффективная масса электрона.

Сопротивление зависит от плотности электронов, скалярной эффективной массы и времени релаксации. В общем случае проводимость и эффективная масса являются тензорными величинами.

Электрическое сопротивление в металлах возникает по ряду причин, к которым, например, относятся рассеяние на колебаниях решетки, границах зерен, растворенных примесях и вакансиях. Правило Матиссена [51] указывает, что полное сопротивление данного образца будет представлять арифметическую сумму отдельных факторов, вносимых отдельными источниками сопротивления:

$$\rho_T = \rho_{memn} + \rho_{ocm} \tag{1.16},$$

где ρ_T , ρ_{memn} и ρ_{ocm} - соответственно: полное, идеальное, зависящее от температуры, и остаточное сопротивления. Электрон-фононное рассеяние является, главным образом, ответственным за температурную часть сопротивления. Электрон - электронное взаимодействие менее выражено в нормальных металлах, хотя может проявляться при

низких температурах. По мере понижения температуры сопротивление нормальных металлов стремится к постоянному значению - остаточному сопротивлению ρ_{ocm} . Остаточное сопротивление нормальных металлов возникает из-за рассеяния электронов проводимости статическими дефектами [51]. Оно представляет собой столь чувствительную характеристику совершенства образца, что в повседневной практике чистоту и совершенство металлического кристалла или пленки часто определяют отношением сопротивлений при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия RRR [51], откуда, с учетом постоянства произведения $\rho \times l$, можно легко вычислить остаточную длину свободного пробега электронов в металле l(4,2K) [52]:

$$RRR = R(293K)/R(4,2K) = l(4,2K)/l(293K)+1$$
(1.17)

т.к. большинство моделей, рассматривающих проводимость пленок, использует постоянство произведения $\rho \times l$ согласно (1.15), поскольку плотность электронов слабо зависит от температуры и плотности дефектов [3]. При этом значения $\rho \times l$ и удельные сопротивления металлов можно найти в литературе.



Рисунок 1.5 – Характерные длины процессов проводимости в металлах. *l*, *l_{in}*, *l_{el}*, *L_φ* и λ_{*F*} длина пробега, неупругая и упругая длина пробега электрона, длина фазовой когерентности и фермиевская длина, соответственно [3].

Во многих случаях правило Матиссена хорошо выполняется, хотя могут наблюдаться значительные отклонения от него. Обобщенное правило Матиссена также позволяет рассчитать обратное время релаксации (частоту рассеяния) и обратную длину свободного пробега как сумму индивидуальных процессов [3]:

Длина свободного пробега (ДСП) электрона и время релаксации были введены в модели свободных электронов без точного определения вклада рассеивающих механизмов в сопротивление. ДСП электрона l может быть определена как расстояние между двумя столкновениями. В рамках модели [3] свободных электронов она может быть рассчитана с помощью Ферми скорости v_F :

 $l = v_F \tau$

(1.19).

Упругая ДСП электрона определяется через «упругое» время жизни электрона τ_{el} время между двумя столкновениями, при которых импульс электрона изменяет только направление. В твердых телах такие процессы главным образом происходят на различного рода дефектах. Т.к. плотность дефектов может изменяться в широких пределах, упругая ДСП может изменяться на несколько порядков [3].

Неупругое время жизни τ_{in} - это время между двумя столкновениями, при которых электрон изменяет свою энергию. Это может быть вызвано испусканием или поглощением фононов, электрон-электронным или магнитным рассеянием [3]

Другим часто используемым параметром является длина сбоя фазы электрона или длина фазовой когерентности L_{φ} [3; 53]. L_{φ} - это диффузионная длина, проходимая электроном между актами неупругого и/или магнитного рассеяния:

$$\mathcal{L}_{\varphi} = \sqrt{D\tau_{\varphi}}, \qquad (1.20),$$

где $D = \frac{1}{3} V_F^2 \tau_{el}$ - коэффициент диффузии,

*τ*_{el} - время пробега между упругими столкновениями, а

 $1/\tau_{\varphi}$ - суммарная частота неупругого и магнитного рассеяния с переворотом спина (спинспиновое рассеяние на парамагнитных центрах) [53].

Квантово-механическое рассмотрение движения свободного электрона предполагает [38], что электрон с Ферми энергией E_F имеет волновой вектор k_F и, соответственно, фермиевскую длину $\lambda_F = 2\pi/k_F$. Поскольку k_F^{-1} порядка межэлектронного или межатомного расстояния, то классическое описание движения электрона теряет справедливость, если рассматривать движение электрона в пределах нескольких межатомных расстояний.

Таким образом, эффективная размерность образца будет определяться соотношением между его геометрическими размерами и указанными длинами. Наиболее простым является двумерный случай, когда только один размер образца меньше характерной длины. Этот случай может быть реализован в достаточно тонких пленках, и можно ожидать проявления новых физических явлений в пленках, если их

толщина или период сверхрешетки в многослойной пленке станут меньше одной из приведенных характерных длин.

1.2.1. Размерный эффект в проводимости тонких пленок. Классическое приближение

Пока ДСП электронов в объеме вещества мала по сравнению с расстоянием между границами образца, присутствие этих границ не может существенно повлиять на проводимость материала. Если же толщина пленки станет сравнима с длиной свободного пробега, то значительная часть электронов проводимости будет сталкиваться с поверхностью и, следовательно, рассеиваться на поверхности, а не в объеме. Простейшее уравнение для проводимости пленок можно получить с помощью предположения о независимости релаксационных механизмов на поверхности и в объеме:

$$\frac{1}{l_{s\phi\phi}} = \frac{1}{l_{o\delta}} + \frac{1}{l_{nos}}$$
(1.21),

где l_{ob} и l_{nob} - средние длины свободного пробега при рассеянии в объеме и на поверхности. Если положить $l_{nob} \approx d$, то сразу получим [51]:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{l_{o\tilde{o}}}{l_{nos}} \right) = \rho_0 \left(1 + \frac{l_{o\tilde{o}}}{d} \right)$$
(1.22),

т.е. удельное сопротивление пленки обратно пропорционально ее толщине. Впервые в 1901 году Томсон рассмотрел вопрос влияния внешних границ пленки на ее проводимость. Такой эффект был назван классическим размерным эффектом. В классическом смысле электрон проводимости может либо диффузно рассеяться, либо зеркально отразиться от поверхности пленки.

Теория проводимости тонких пленок была впервые предложена Фуксом и развита Зондхеймером [2] и основывается на решении кинетического уравнения Больцмана [51] для переноса электронов. Расчет основывался на ряде допущений: одна параболическая зона проводимости, не зависящая от толщины объемная структура и плоскопараллельные поверхности. В классическом подходе поверхностное рассеяние описывается с помощью введения тех или иных граничных условий.

Получающееся интегральное уравнение, с граничными условиями диффузного рассеяния на поверхности для проводимости пленок, может быть упрощено с учетом

допущения о том, что некоторая часть электронов «*p*» зеркально рассеивается. В предельных случаях для большого и малого *k* получаются приближенные аналитические выражения:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8} \frac{l}{d}$$
, или $\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{l}{d} \right)$ (1.23)

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3(1+p)}{4} \frac{d}{l} \ln(\frac{l}{d}), \text{ MJM } \rho = \rho_0 \left[\frac{4}{3} \frac{l}{d} \frac{1-p}{1+p} \left(\ln \frac{l}{d} \right)^{-1} \right] \text{ (d<(1.24)$$

Граничные условия, введенные Фуксом, не дают представления о механизме рассеяния. Микроскопические изображения реального строения поверхности пленок показывают, что на атомном уровне реальные поверхности пленок являются шероховатыми. Зеркальное отражение волн требует, чтобы шероховатости поверхности были малы по сравнению с длиной волны. В металлах же длина волны для электронов на поверхности Ферми порядка величины межатомного расстояния. Следовательно, даже самое тщательное приготовление макроскопически «плоской» поверхности оказывается неудовлетворительной в свете столь жесткого требования.

В ряде публикаций отмечалось, что введение среднего коэффициента зеркальности, не зависящего от угла подлета электрона к поверхности, является очень сильным упрощением. Необходимость учета коэффициента зеркальности от угла подлета электрона впервые была отмечена в работе [54]. При достаточно большой объемной длине свободного пробега электронов нельзя ввести средний коэффициент зеркальности для описания электронной проводимости в пленках [55]. Рассчитанный коэффициент зеркальности зависит от угла подлета электрона к поверхности α как $p = 1-\alpha Q$, где Q - параметр, зависящий от амплитуды и корреляционной длины шероховатости в случае рассеяния на поверхностном рельефе. В пределе, проводимость пленки определяется малоугловыми электронами внутри эффективного угла, и проводимость корневым образом зависит от толщины:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \cong 3\pi \sqrt{\frac{d}{lQ}}$$
(1.25),

где параметр $Q \sim W^2 L_c^{-1/2}$, т.е. зависит от средней амплитуды W и корреляционной длины L_c шероховатости поверхности. При выводе использовалась корреляционная функция в виде распределения Гаусса:

$$A(r) = W^2 exp(-r^2/L_c^2)$$
(1.26)

Долгое время анализ размерных эффектов основывался на представлениях теории Фукса из-за простоты математических выражений и ясности интерпретации экспериментальных результатов в терминах не полного зеркального отражения. Аппроксимация экспериментальных результатов по измерению размерных зависимостей сопротивления от толщины проводилась линейной зависимостью от обратной толщины [3; 56]. Как исключение можно рассматривать работу [57], где наблюдалась корневая зависимость сопротивления монокристаллических пластинчатых вискеров сурьмы.

Исследование очень тонких (с толщинами намного меньшими длины свободного пробега) высококачественных монокристаллических пленочных образцов показало, что наблюдается существенное отклонение от квазиклассического подхода к анализу размерной зависимости сопротивления на основе модели Фукса [458; 59]. Впрочем, такие отклонения неудивительны, т.к. предложенные всеми квазиклассическими моделями формулы проводимости пленок расходятся в пределе бесконечной объемной длины пробега электронов, хотя их толщина может быть достаточно большой. Например, в теории Фукса проводимость расходится как ln(l/d).

Из анализа теоретических моделей и из накопленного экспериментального материала понятно, что классические теории размерного эффекта не описывают адекватно проводимость тонких пленок, особенно в случае значительного превышения длиной свободного пробега электронов толщины пленки.

1.2.2. Квантовые эффекты в проводимости. Волноводное приближение

До недавнего времени считалось очевидным, что при размерах, сравнимых с фермиевской длиной волны электрона, необходимо учитывать квантовые размерные эффекты, в то время как при размерах много больших, этими эффектами можно пренебречь. Это определяло применимость классического приближения для проводимости металлических пленок при их толщине порядка 10 нм и более [55].

Когда толщина пленки становится сравнимой с фермиевской длиной волны электрона, может проявляться квантовый размерный эффект [60]. Проекция квазиимпульса, соответствующая движению вдоль нормали к пленке, сможет принимать лишь дискретный набор значений. Разрешенные значения волнового вектора при этом:

$$|k_z| = \frac{\pi}{d}n, \quad n = 1, 2, 3....$$
 (1.27),

где *z* - направление нормали к пленке.

Энергетический спектр квазичастиц является дискретным: он разбит на перекрывающиеся подзоны, энергия внутри которых изменяется непрерывно [60]:

$$\varepsilon = \hbar^2 \left(\frac{k_x}{2m_x} + \frac{k_y}{2m_y} \right) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_z d^2} n^2 \quad , n = 1, 2, 3, \dots$$
(1.28)

где m_x , m_y , m_z – эффективные массы в соответствующих направлениях,

n - номер подзоны.

При малых *n* подзоны неэквидистантны, и лишь в квазиклассическом приближении (при *n*>>1) спектр можно приблизительно считать эквидистантным. Такой квазидискретный спектр обладает необычной зависимостью плотности состояний от энергии:

$$N(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} N_n(\varepsilon) = \frac{m_z}{\pi \hbar^2 d} \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \right]$$
(1.29),

где *Е*₁ - минимальная энергия в первой подзоне:

$$\varepsilon_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_z d^2} \tag{1.30},$$

а квадратные скобки означают целую часть. Зависимость плотности состояний от энергии является ступенчатой, а от толщины пленки - это пилообразная кривая, где при толщинах:

$$d_{n} = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m_z}\varepsilon_F} n, \quad n = 1, 2, 3....$$
(1.31)

плотность состояний претерпевает скачки; между скачками она изменяется как 1/*d*. Интервал между особенностями не зависит от толщины и составляет:

$$\Delta d = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2m_z \varepsilon_F}} = \frac{\lambda_F}{2} \tag{1.32}$$

Такая зависимость плотности состояний от энергии определяет возможность экспериментального наблюдения эффектов размерного квантования спектра носителей заряда, проявляющихся в виде осцилляций термодинамических и кинетических характеристик при изменении толщины пленок. Существенным для реализации эффекта является малый разброс толщины пленки за счет поверхностного рельефа. Значения этого разброса должно быть много меньше периода между особенностями в плотности

состояний, т.е. $\lambda_F/2$. Для реализации квантования температурное и столкновительное уширение уровней должны быть не слишком велики ($\Delta \varepsilon > \pi kT$, \hbar/τ), а также ДСП электрона должна быть больше толщины пленки.

Экспериментальное наблюдение квантового размерного эффекта впервые было выполнено в пленках полуметаллов Bi [61] и Sb [62], для которых $\lambda_F \sim 10^{-6}$ см. Это приводит к большим значениям периода осцилляций в 26 и 2,8 нм и достаточно большим толщинам пленок, на которых эти осцилляции наблюдаются. В этих работах были обнаружены осцилляции гальваномагнитных характеристик при изменении толщины пленок. В пленках нормальных металлов величины λ_F значительно меньше. Это приводит к необходимости исследования более тонких слоев. Тем не менее, пленки платины проявляют осцилляционную зависимость сопротивления от толщины [58].

Успехи, достигнутые в получении высококачественных эпитаксиальных слоев малой толщины, и неспособность классических теорий размерного эффекта описать накопленный экспериментальный материал по проводимости сверхтонких слоев привели к тому, что со второй половины 80-х годов появились первые теоретические работы по «волноводному» транспорту в металлических пленках [55; 63-66]. В этих моделях, аналогично квантовому размерному эффекту, рассматривалось квантование поперечного движения электронов с последующим решением кинетического уравнения Больцмана. В реальных структурах неоднородность поверхности неминуемо должна приводить к изменению характера взаимодействия электронов с поверхностью. Учет с ЭТОГО взаимодействия поверхностью, определяемой среднеквадратичной шероховатостью W и корреляционной длиной L_c, и использование корреляционной функции в виде распределения Гаусса приводят к близкой к квадратичной размерной зависимости проводимости от толщины при числе занятых подзон n >> 1 [63]:

$$\sigma \sim d^2 \left(1 - \frac{6}{\left(3n\pi^5\right)^{\frac{1}{3}}} \frac{1}{d} \right), \tag{1.33}$$

Это выражение для 1 < d < 20 нм и плотности носителей $n \sim 3 \times 10^{22}$ см⁻³ эквивалентно $\sigma \sim d^{2,1}$ и хорошо описывает экспериментальную зависимость для CoSi₂ [63].

Теоретические расчеты, в которых также получена квадратичная зависимость проводимости от толщины были с успехом применены к анализу размерной зависимости пленок платины [65]. Аналогичные расчеты, с учетом поперечного

квантования импульса, выполнялись с использованием сложных математических преобразований с целью получения универсального описания размерной зависимости проводимости пленок в широком диапазоне толщин [66-68 и ссылки в них]. Например, получено выражение [66]:

$$\frac{\langle \sigma \rangle}{\sigma_{i}} = \frac{3}{2} \frac{\left(k_{\mu} d / \pi\right)^{2}}{\left(k_{F} d / \pi\right)^{3}} \sum_{n=1}^{n_{d}} \left[1 - \frac{n^{2}}{\left(k_{\mu} d / \pi\right)}\right] \times \left[\frac{\nu}{\nu_{s}^{i}} + n^{2} n_{d} \left(n_{d} + \frac{1}{2}\right) \left(n_{d+1}\right) \left(\frac{k_{F} d}{\pi}\right)^{-6}\right]^{-1}$$
(1.34),

где k_{μ} - волновой вектор, связанный с химпотенциалом $\mu = 2\hbar k_{\mu}^2/2m$ вырожденного электронного газа,

*n*_d - число занятых подзон пространственного квантования,

 v / v_s^i отношение частот релаксации электронов в объеме и на поверхности, $\sigma = \sigma_o v / v_s^i$. v_s^i зависит от средней амплитуды *W* и корреляционной длины *L*_c шероховатости пленок.

Полученные выражения сложны и могут использоваться только для численных расчетов, хотя, в определенных ограниченных пределах соотношений длины пробега и фермиевской длины, шероховатости и корреляционной длины поверхности пленки, преобладающего механизма рассеяния и соотношения между частотами релаксации электронов в объеме и на поверхности, могут переходить в известные зависимости и оказаться полезными для качественной интерпретации условий наблюдения тех или иных результатов [66].

В случае малых поверхностных особенностей, для которых $k_F L_c < 1$ и $k_z W << 1$, v_s^i зависит от параметров поверхности $v_s^i \sim K(d) W^2 L_c^2$. Впрочем, для металлов эти ограничения достаточно сложно выполнить. Для случая больших поверхностных особенностей с $k_F L_c >> 1$, ситуация становится более сложной, и v_s^i может зависеть от параметров поверхности пропорционально $W^2 L_c^{-1/2}$, $W^2 L_c^{-3/2}$ или даже как $W^2 L_c^{-7/2}$.

Как уже говорилось, параметр зеркальности может не быть одинаковым для всех электронов и зависит от угла подлета электронов к границе раздела $p = 1-Q(Ak_F, L_ck_F)\alpha$, где параметр Q определяет интенсивность рассеяния малоугловых электронов и является функцией от среднеквадратичной амплитуды A, корреляционной длины шероховатости границы раздела L_c и волнового вектора k_F . Малоугловые электроны рассеиваются почти зеркально в пределах некоторого эффективного угла α^* и определяют проводимость пленки в модели малоугловых электронов [55]:

$$\sigma_d = \sigma_o \frac{3\pi}{4} \alpha^* \tag{1.35},$$

где эффективный угол: $\alpha^* = \sqrt{\frac{d}{Q^* l_o}}$

(1.36)

В классическом приближении расходится при большой длине пробега l_0 . Это связано с тем, что угол подлета электронов, если использовать «классическую» терминологию может быть ограничен дифракционным углом α_d :

$$\alpha_d = \pi/dk_F \tag{1.37}$$

Вводится безразмерная величина $D=2d/\lambda_F$, эффективная длина пробега $L_0=2Ql/\lambda_F$ и

параметр
$$\gamma = \frac{\alpha^*}{\alpha_d} = \sqrt{\frac{D^3}{L_0}}$$
 (1.38)

При равенстве его единице получаем характерную толщину пленки:

$$D^* = \sqrt[3]{L_0}$$
(1.39),

при которой эффективный угол равен дифракционному. Считая $\lambda_F \sim 1$ нм, для некогерентных границ раздела $Q \sim 1$, а длину $L \sim 100$ мкм [52], получаем возможную оценку для характерной толщины пленки в металлах: $D^* \sim 100 >>1$. Характерная толщина (1.39) задает пространственный масштаб, в котором дифракционные ограничения существенны. Необходимо рассмотреть случай, когда как в квантовом, так и в классическом пределе l >> d. Для электронной проводимости можно воспользоваться формулой квазиклассического приближения (поскольку $D^* >> 1$) в изотропном случае и учтем дифракционное ограничение по углу для скользящих электронов. Рассматривая два канала рассеяния: в объеме с длиной пробега l и на поверхностях с длиной пробега $l_s(\alpha)$, зависящей от угла подлета электрона к поверхности - α , и вводя эффективную длину пробега $(l^*)^{-l} = l^{-l} + l_s^{-l}$, получаем следующее выражение:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_0} = \int\limits_{\notin K\alpha_d} \frac{d\Omega}{1 + l/l_s(\alpha)} \cos^2\theta$$
(1.40)

где *S* - нормировочный коэффициент, равный $3/8\pi$ и $3/4\pi$, соответственно для 2- и 1мерных объектов; $K \sim 1$ - численный коэффициент (см. далее), θ - угол между направлением движения электрона и направлением тока. Интегрирование по всему телесному углу ограничено для полярного угла величиной $K\alpha_d$. Выражение (1.40) справедливо для $L_o >> D >> 1$. Кроме этого, для упрощения считается, что длина корреляции для шероховатости поверхности достаточно мала [55], так, что рассеяние электронов на поверхностях пленки может происходить и на большие углы. В формуле (1.40) предполагается, что длина l в правой части такая же, что и в объемной проводимости σ_{0} . Однако, при малоугловом объемном рассеянии это не так. Для l_{s} воспользуемся следующей формулой [55], учитывающей многократное зеркальное отражение малоугловых электронов от поверхностей:

$$l_s = \frac{d}{\sin\alpha(1 - P(\alpha))} \cong \frac{d}{Q\sin^2\alpha}$$
(1.41)

где $P(\alpha) = 1$ - $Q\alpha$ - коэффициент зеркальности для малых углов подлета электронов к поверхности [55]. Подставляя l_s в (1.40), получим окончательную формулу для электронной проводимости. Для пленок из (1.40) следует:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \alpha^{*2} \left\{ \left(\alpha^* + \alpha^{*-1} \right) \operatorname{arctg} \left(\frac{\gamma}{6/\pi + \alpha^* \gamma} \right) - 1 \right\}$$
(1.42), где

$$\alpha^* = \sqrt{\frac{D}{L_o}} = \sqrt{\frac{d}{Ql}} \ u \ \gamma = D \sqrt{\frac{D}{L_o}} = \frac{2d}{\lambda_f} \sqrt{\frac{d}{Ql}}$$
(1.43),

а численный коэффициент $K \cong 6/\pi^2$ для правильного квантового предела в двумерном случае. Электронная проводимость пленок (1.42) определяется двумя параметрами: эффективным углом α^* и параметром γ . При $\gamma >> 1$ (классический предел) (1.42) переходит в известную формулу для проводимости пленок [55]. Можно рассматривать область толстых ($a^*\sim1$) и тонких пленок ($a^*<<1$) в соответствии с классификацией [55]. При $a^*<<1$ и $\gamma \sim 1$ (переходная область) в области макроскопических значений толщины пленки наблюдается квазилинейная размерная зависимость, при этом квантовые поправки существенны (~50 %) вследствие квантового размерного эффекта для скользящих электронов, приводящего к аномалии в рассеянии электронов проводимости на поверхностях пленки. При дальнейшем уменьшении параметра γ ($\gamma <<1$) размерная зависимость становится квадратичной и соответствует квантовому пределу. При $a^* \sim 1$ и $\gamma \leq 1$ характерные толщины пленок становятся порядка фермиевской длины волны и при достаточно малой толщине необходимо также учитывать проявление «обычного» квантового размерного эффекта [65; 68].

Предельные соотношения для (1.42) в случае большой длины $l \ (\alpha^* << 1)$ имеют следующий вид. Квантовый предел при $\gamma << 1$:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_0} \xrightarrow{\lambda_f \to \infty} \frac{\pi^2}{4} \frac{D^2}{L_0} = \frac{\pi^2}{4} \gamma \alpha^*$$
(1.44),

что соответствует результатам [63-68] при *D* >> 1. Классический предел при *γ* >> 1:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_0} \xrightarrow{\lambda_f \to 0} \frac{3\pi}{4} \sqrt{\frac{D}{L_0}} = \frac{3\pi}{4} \alpha^*$$
(1.45)

в соответствии с результатом работы [55].

В общем случае нужно использовать формулу (1.42), которая сшивает зависимости (1.44-1.45), приводя к квазилинейной размерной зависимости в переходной области толщины. Это является следствием квантового размерного эффекта в проводимости для скользящих электронов, расположенных на нижних двумерных подзонах, приводящего к аномалии в рассеянии электронов на поверхностях и, соответственно, в размерной зависимости электронной проводимости пленки.

Все упомянутые модели используют определенные приближения, среди которых изотропность в объеме и на поверхности пленки, применение правила Матиссена для рассеяния на поверхности и в объеме, объемное рассеяние рассматривается на статических дефектах и т.д. В более общем случае в выражения должна входить корреляционная функция шероховатости поверхности, которая почти во всех рассматриваемых моделях выбиралась в виде двухпараметрического распределения Гаусса, что позволяло до определенной степени упростить формулы и получить зависимости от средней амплитуды и корреляционной длины шероховатости поверхности пленок. На возможное отличие вида корреляционной функции от распределения Гаусса было указано в работе [63], где численными методами проведено размерных зависимостей проводимости металлических пленок сравнение при использовании корреляционной функции в виде распределения Гаусса и в виде экспоненциальной зависимости. Показаны существенные различия в размерной зависимости проводимости.

В работах [69-71] было показано отличие реальной корреляционной функции от распределения Гаусса и предложено использовать спектр плотности флуктуаций (СПФ) для количественной характеризации морфологии поверхности пленок, который характеризуется амплитудой (среднеквадратичной шероховатостью и корреляционным вектором $k_c = \pi/l_c$). СПФ рассчитывается из изображений поверхности, сделанных с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), z(r) с помощью численного преобразования Фурье по формуле:

$$C\Pi \Phi = |F[h](q)|^2 \tag{1.46}$$

Затем СПФ усредняется по азимутальному углу

$$\left\langle C\Pi\Phi\right\rangle(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \left|F[h](q)\right|^{2} d\varphi$$
(1.47)

Из полуширины $< C\Pi \Phi > (q)$, $l_c = \pi/q_{1/2}$ рассчитывается корреляционная длина.

На рассеяние электронов проводимости из-за несовершенства поверхности пленок влияет морфология их поверхности. В приближении, что ДСП в объеме много больше толщины пленки l >> d по теории Фукса-Зондхеймера справедлива формула (1.24), где $0 \le p \le 1$ - средний коэффициент зеркальности. При p = 1 отражение полностью зеркально и не влияет на сопротивление пленки, при p = 0 оно полностью диффузно. Введение среднего коэффициента зеркальности, не зависящего от угла подлета электрона к поверхности, однако является очень сильным упрощением. При достаточно большой объемной длине свободного пробега электронов для описания электронной проводимости в пленках нельзя ввести средний коэффициент зеркальности [69]. Коэффициент зеркальности зависит от угла подлета электрона к поверхности α как $p = 1-\alpha Q$, где Q - параметр, зависящий от амплитуды и корреляционной длины шероховатости, $Q \sim S_q 2l_c - 1/2$. При выводе этой формулы использовалось предположение, что СПФ представляет собой распределение Гаусса, $< CПФ > \sim exp(-\alpha q^2)$. В общем случае Q зависит от вида функции СПФ [3], $Q \sim < q^{3/2} > /kg^{3/2}$, где

$$\left\langle q^{3/2}\right\rangle(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{q} q^{3/2} \left\langle C\Pi\Phi\right\rangle(q') q' dq' \int_{0}^{\infty} \left\langle C\Pi\Phi\right\rangle(q') q' dq'$$
(1.48).

В теории «совершенных фракталов» [69] используется трехпараметрическая корреляционная функция шероховатости поверхности, т.н. «экспонента шероховатости»:

$$A(r) = W^2 \exp\left(-\left(\frac{r}{L_c}\right)^{2H}\right),\tag{1.49},$$

где $0 \le H \le 1$ показывает степень нерегулярности поверхности. Такой корреляционной функцией может быть описана поверхность и многих выращенных пленок [70]. Проведены численные расчеты влияния параметров на проводимость пленок [69].

При использовании СПФ в виде распределения Гаусса, СПФ должен быстро спадать при $q > q_c$. Однако, для реальных поверхностей было показано, что СПФ спадает медленнее и это приводит к тому, что функция $\langle q^{3/2} \rangle$ расходится при больших q, и малоугловое рассеяние с $q < q_c$ дает меньший вклад, чем рассеяние на большие углы [69; 71].

Анализ теоретических моделей показывает, что квантовые эффекты В металлических пленках могут быть значительными даже при их толщине, намного превосходящей фермиевскую длину, при условии достаточно большой объемной длины свободного пробега электронов. Рассмотренные модели проводимости тонких пленок в условиях существования дискретных квазидвумерных подзон энергетического спектра электронов приводят к аномалии в рассеянии электронов на «шероховатых» поверхностях пленок и, соответственно, к размерной зависимости электронной проводимости пленок. Данный эффект отличается от обычного квантового размерного эффекта, в котором, при уменьшении толщины пленок, происходит периодическое изменение как плотности состояний электронов на уровне Ферми, так и электронной проводимости за счет выхода верхних двумерных подзон за уровень Ферми. На плохую изученность рассеяния электронов проводимости на шероховатых поверхностях обращалось внимание еще в монографии В. Гантмахера и И. Левинсона [72], которые отмечали, что эксперименты по размерному эффекту никогда не сопровождались независимыми измерениями характеристик поверхности, которые позволили бы связать коэффициент зеркальности с ее параметрами.

На настоящий момент все еще не проведено достаточного количества экспериментов, на которые можно было бы достоверно опираться при обсуждении этих вопросов. Более того, несмотря на публикацию нескольких экспериментальных результатов по наблюдению особенностей в размерных зависимостях проводимости пленок из нормальных металлов, полученные результаты нельзя считать достаточно надежными: объемная ДСП электронов в исследованных пленках была не достаточно велика, при малой толщине пленок необходима тщательная проверка их сплошности, структуры объема и поверхности, поскольку нет гарантии, что наблюдаемые эффекты не связаны с дефектами пленки, а также с влиянием слаболокализационных эффектов, возникающих при уменьшении толщины пленок. Однако, на начало выполнения настоящей работы достаточной характеризации пленок проведено не было [58; 59].

1.2.3. Баллистический транспорт

С помощью литографических технологий стало возможным уменьшить продольный размер образцов до величин, меньших длины свободного пробега электронов. В этом случае движение электронов становится баллистическим, и сопротивление определяется геометрией проводника. Проводимость в таких системах нужно рассматривать с точки зрения теории Ландауера-Буттикера [73; 74]. В одноканальной проводимости образец простейшем случае соединен ДВVМЯ совершенными и одинаковыми проводниками с резервуарами, имеющими химические потенциалы μ_1 и μ_2 с $\mu_2 > \mu_1$. Ниже уровня μ_2 все состояния заняты. Ток по этим состояниям равен пулю, и, следовательно, необходимо учитывать интервал энергий между μ_1 и μ_2 . Предполагается, что резервуары являются большими проводниками с большим количеством электронов в каждом. Резервуары характеризуются их химическими потенциалами и равновесными Ферми - функциями и полагается, что каждый носитель, достигающий резервуара, должен там остаться. Энергетический спектр проводника состоит из дискретных состояний, называемых квантовыми каналами, аналогично (1.27).

Ток в канале *ј* для двух направлений спина можно записать в виде:

$$I_{j} = \mathrm{ev}_{j} dn_{j} = \mathrm{ev}_{j} \left(\frac{\partial \mathbf{n}_{j}}{\partial \mathbf{E}} \right) (\mu_{1} - \mu_{2})$$
(1.50),

где е - элементарный заряд,

v - Ферми скорость,

 $\partial n/\partial E = 1/\pi \hbar v$ - одномерная плотность состояний.

Ток равен $I_j = (e/h)\Delta\mu$, независимо от номера канала *j*. Упругое рассеяние в образце может быть учтено с помощью вероятностей прохождения T_{mn} носителя из канала *n* слева в канал *m* в правой части. Таким образом, ток можно записать:

$$I = \left(\frac{e}{h}\right) \sum_{m=1,n=1}^{m=N,n=N} T_{mn} \Delta \mu$$
(1.51)

Для многотерминальной системы выражение для тока:

$$I_{i} = G_{i}(1 - R_{ii})\mu_{i} - \sum_{j \neq i} G_{j}T_{ji}\mu_{j}$$
(1.52)

где I_i - ток в проводнике i,

 T_{ji} - вероятность попадания из терминала *i* в терминал *j*,

 R_{ii} - вероятность отражения из *i* в *i*,

 $G_i \equiv (2e^2/h)N_i$ - проводимость терминала *i*,

N_i - число мод в терминале *i*. Зная вероятности попадания носителя из канала в канал, можно легко рассчитать токи, текущие в системе.

На основе такого рассмотрения были объяснены, например, такие необычные явления баллистического транспорта как отрицательное изгибное сопротивление [75] и поведение проводников в магнитных полях (например quenching Hall effect [76]).



Режим баллистического транспорта был впервые получен на полупроводниковых структурах с двумерным электронным газом (2DЭГ) [77-79]. При низких температурах, когда ДСП электронов становилась больше размера образца, наблюдалось отрицательное изгибное сопротивление $V_{4,3}/I_{1,2}$ в симметричных четырехтерминальных (крестообразных) структурах (Рисунок 1.6).

Полуколичественно изгибное сопротивление четырехтерминальной структуры с эквивалентными подводящими контактами описывается формулой:

$$R_{b} = \frac{1}{4} \frac{R_{0} \left(T_{2,1} - T_{3,1} \right)}{\left(T_{2,1} + T_{3,1} \right) T_{2,1}}$$
(1.53)

где баллистический кондактанс $G_0 = 1/R_0$ [74; 77].

В формуле (1.53) пренебрегается вероятностью обратного отражения электрона и возвращению его в этот же контакт ($T_{ii} = 0$), что естественно при баллистическом электронном транспорте и $T_{l,2} = T_{4,l}$. Сумма вероятностей перехода из одного контакта в остальные, а также в исходный контакт, равна единице. Знак изгибного сопротивления определяется разностью ($T_{2,l} - T_{3,l}$) в формуле (1.53), которая заведомо отрицательна для баллистического электронного транспорта в симметричной крестообразной наноструктуре. Когда неупругая ДСП электронов становится больше, чем ширина крестообразной структуры, вероятность прохождения $T_{3,l}$ становится больше, чем $T_{2,l}$, поскольку ДСП электрона больше ширины структуры. Это приводит к отрицательному знаку изгибного сопротивления. В противном случае, когда ширина наноструктуры больше длины пробега электронов, изгибное сопротивление положительно, как при комнатной температуре.

Помимо наблюдения отрицательного изгибного сопротивления в системах с двумерным электронным газом полупроводниковых гетероструктур, такой же эффект реализуется и в наноструктурах, изготовленных из эпитаксиальных пленок вольфрама [80]. Помимо этого в литературе отсутствуют сведения о возможности получения баллистического транспорта в других металлических пленочных, в частности гетероэпитаксиальных наноструктурах.

Отдельно стоит упомянуть баллистические ферромагнитные наноконтакты [81-83]. В таких наноконтактах при комнатной температуре получено магнитосопротивление в несколько сотен процентов [84] в отличие от обычного анизотропного магнитосопротивления, величина которого для большинства металлов не превышает нескольких процентов.

Это явление можно объяснить наличием узкой доменной стенки в наноконтакте, а сам эффект аналогичен эффекту гигантского магнитосопротивления (ГМС) (раздел 1.5.4), когда роль разделяющего диэлектрика играет доменная стенка. Необходимым условием для реализации эффекта баллистического магнитосопротивления (БМС) в наноконтактах ферромагнитных металлов является сохранение ориентации спина электрона при прохождении через доменную стенку, локализованную а области наноконтакта. Ориентация спина сохранится, если ширина доменной стенки будет меньше длины спиновой диффузии, которая для ферромагнитных металлов составляет 1-10 нм [85]. У типичных ферромагнетиков ширина доменных стенок составляет обычно сотни межатомных расстояний. Однако, было показано, что доменные стенки в наносужениях отличаются от традиционных доменных стенок типа Блоха или Нееля [86]. При уменьшении поперечного размера наноконтакта ширина доменной стенки уменьшается и в предельном случае может стать сопоставимой с размерами атомов [87-89].

Для ферромагнитных металлов ДСП при комнатной температуре составляет ~10 нм [90]. Все эти конструкции должны соответствовать требованиям баллистики, чтобы в них реализовался большой ГМС-эффект. Это означает, что ДСП электрона должна превышать характерный размер структуры, т.е. быть больше длины наноконтакта. Поскольку толщина слоя и длина наноконтакта в таких структурах составляют порядка

55

нескольких нанометров, ДСП электронов также может быть небольшой. В результате этого отпадает требование к высокому качеству объема и поверхности структуры.

Однако, поскольку размеры наноконтактов могут достигать 10 нм и ниже, трудно непосредственно изучать их физические свойства, контролировать их структуру, геометрию, состав и т.д. Более того, технология их изготовления напрямую не вполне соответствует планарной технологии.

Другим подходом к реализации ГМС является использование «реальных» баллистических устройств с высокой подвижностью электронов (высокая средняя ДСП электронов). Были предприняты попытки реализовать баллистический спин-зависимый перенос в плоских наноструктурах на основе двумерного электронного газа в полупроводниковых гетероструктурах с присоединенными к ним ферромагнитными металлическими контактами [91; 92]. Полученный магниторезистивный эффект был невелик, но работа поддержала интерес к баллистической спинтронике. В то же время ограничения были значительные выявлены ДЛЯ таких структур, такое как несовершенство контакта между ферромагнитным металлом и полупроводником. Основным ограничением является появление барьера Шоттки.

Поскольку контактные потенциалы в металлах невелики, спин-зависящие электронные устройства на основе металла могут иметь преимущество. Также могут быть изготовлены планарные металлические наноструктуры, в которых высококачественная монокристаллическая структура могла бы обеспечивать большие ДСП электронов в объеме металла, превышающие ширину доменных стенок в магнитной наноструктуре, и, таким образом, обеспечивать неадиабатический перенос электрона через доменную стенку.

1.2.4. Многослойные металлические пленки и их проводимость

Вслед за успешным изготовлением и исследованием гетероэпитаксиальных полупроводниковых многослойных структур [93] последовал ряд публикаций по изготовлению многослойных структур полупроводник-металл [94] и металл-металл [95]. Несмотря на отдельные попытки, многослойные высококачественные металлические эпитаксиальные пленки, как считается, были впервые получены и исследованы на примере системы Nb-Ta [96; 97]. Пленки получали в камере, оборудованной системой

электронно-лучевого испарения для получения пленок металлов. Использовались подложки сапфира различной ориентации и монокристаллические подложки MgO. Исследовались ориентация, температура сверхпроводящего перехода и RRR выращенных многослойных пленок в зависимости от толщины и количества слоев.

Изготовление многослойных структур методом импульсного лазерного осаждения впервые было выполнено С.В. Гапоновым с сотрудниками [98; 99]. К настоящему времени в литературе известно большое количество металлических двухкомпонентных многослойных систем, в том числе гетероэпитаксиальных, полученных как импульсным лазерным осаждением, так и другими методами, например [100; 101]. Перечислить их все не представляется возможным. Основное внимание в данных исследованиях уделялось сверхпроводящим и магнитным свойствам таких синтетических двухкомпонентных систем. Для сверхпроводящих многослойных систем объектом исследования были температура сверхпроводящего перехода и критическое Гетероэпитаксиальные магнитное поле. магнитные системы с чередованием ферромагнитных и немагнитных слоев исследовались с целью применения их, в том числе, в магнитооптической записи и в качестве магниторезистивных датчиков. Такие многослойные пленочные структуры могут проявлять новые необычные физические особенно магнитные. Из-за того, что толщина слоев в типичных свойства. многослойных структурах меньше длины свободного пробега электронов, должны произойти отклонения от объемных сопротивлений индивидуальных слоев. Электроны с достаточной вероятностью могут пересекать различные слои без рассеяния, и набор многослойная пленка не может рассматриваться как параллельных сопротивлений.

Анализ экспериментальных данных по проводимости многослойных структур основывался обычно [102] на построении зависимости удельного сопротивления от величины периода структуры $\lambda = d_a + d_b$, где d_a и d_b - толщины слоев индивидуальных металлов. При достаточно больших значениях периода удельное сопротивление многослойной структуры становится приблизительно постоянным и лежит между значениями удельных сопротивлений индивидуальных металлов [103]. При малых значениях периода многослойной структуры и достаточно больших слоев сопротивлений индивидуальных металлов [103].

57

Теоретические работы по проводимости многослойных пленочных структур основаны на классической теории Фукса-Зондхеймера с учетом средних коэффициентов когерентного прохождения и зеркального отражения [104-107]. Полученные достаточно сложные интегральные выражения, к сожалению, пригодны лишь для машинных вычислений и, в свете развития волноводных теорий транспорта в однослойных пленках, неадекватно отражают реальную физическую картину происходящих процессов.

Можно лишь рассмотреть два крайних случая продольной проводимости для двухслойных пленочных структур, имеющих слои равной толщины. Когда существует сильное рассеяние на границе раздела двух пленок или, когда ДСП электронов значительно меньше толщины индивидуальной пленки, так, что влиянием границы раздела можно пренебречь - пленки можно рассматривать как независимые сопротивления, соединенные параллельно [103; 108]. Тогда:

$$\frac{1}{\rho_{\Sigma}} = \frac{1}{\rho_a} + \frac{1}{\rho_b} \quad \text{или} \quad \rho_{\Sigma} = \frac{\rho_a \rho_b}{\rho_a + \rho_b} \tag{1.54}$$

С другой стороны, если ДСП электронов становится больше толщины пленки, и рассеянием на границе раздела пленок можно пренебречь, на основе теории бинарных сплавов было получено выражение для расчета сопротивления двухслойных равнотолщинных структур [108], означающее, что в случае больших длин пробега и отсутствии рассеяния на интерфейсе, сопротивление двухслойной пленки со слоями равной толщины равно арифметическому среднему удельных сопротивлений индивидуальных веществ, составляющих структуру:

$$\rho_{\Sigma} = \frac{1}{2} (\rho_a + \rho_b) \tag{1.55},$$

К сожалению, в литературе не удалось найти анализа сопротивлений двухслойных металлических пленочных структур, его соотнесения с сопротивлениями индивидуальных слоев И ДСП электронов широком В диапазоне толщин индивидуальных слоев. Однако, экспериментально установлено, что дополнительное нанесение слоя одного металла на эпитаксиальную (крупноблочную) пленку другого металла может сильно изменять сопротивление такой двухслойной структуры [3]. Если на предварительно отожженную зеркальную пленку золота нанести дополнительное количество золота при комнатной температуре, то сопротивление такой структуры сначала возрастет приблизительно на 10 %, а затем при толщине дополнительного слоя

около 5 нм вернется к первоначальному значению [3]. Если предварительный отжиг не был проведен, то сопротивление сразу начинает уменьшаться. Результаты были Фукса. интерпретированы В рамках модели Отожженная пленка имеет, по предположению авторов, зеркальную поверхность. Осаждение дополнительной пленки приводит к образованию на атомном уровне шероховатой поверхности, что приводит к диффузному рассеянию электронов. У неотожженной пленки дополнительное покрытие не изменяет структуру поверхности и не влияет на поверхностное рассеяние. Аналогично осцилляциям интенсивности при дифракции быстрых электронов при послойном росте наблюдались осцилляции сопротивления эпитаксиальных пленок металлов, полученных при низких температурах, в зависимости от толщины дополнительного верхнего слоя, с периодичностью в один монослой [3]. Максимумы сопротивления соответствовали половинному покрытию поверхности дополнительным металлом.

К сожалению, большинство экспериментов было выполнено на текстурированных пленках, выращенных на стеклянных подложках, и, следовательно, длины свободного пробега электронов в таких пленках были не достаточно велики [3].

1.3. Сапфир

Для эпитаксиального роста пленок в настоящей работе были выбраны подложки сапфира Al₂O₃ R-, A- и C-ориентаций. Кристаллическая решетка сапфира и используемые ориентации подложек показаны на Рисунке 1.7.

Рисунок 1.7 – Схема плоскостей и направлений в кристалле сапфира [109].

Выбор сапфировых подложек обусловлен их широким использованием, в том числе для эпитаксии кремния, ZnO, AlN и многих других материалов как в исследовательских, так и в коммерческих целях [109]. [10^{io}] Поверхностная энергия для плоскостей сапфира составляет [109]: C (0001) - 3,357 Дж/м²; R (-1012) -3,456 Дж/м²; A (11-20) - 3,858 Дж/м².



1.4. Эпитаксиальные пленки тугоплавких металлов

Для исследования проводящих свойств были выбраны Мо и Nb, некоторые параметры которых: температура плавления [110], удельное сопротивление [110], величина $\rho \times l$ [111,112], вычисленное значение длины свободного пробега при комнатной температуре, температура сверхпроводящего перехода [110], работа выхода [110] и параметры решеток [110] приведены в Таблице 1.2.

	T	0	$0/1 \times 10^{-12}$	1 им	TK		dим
	1 пл,	<i>p</i> ,	$\mu r \sim 10$	<i>1293K</i> , HM	I_c, \mathbf{K}	Табота выхода, эв	а, пм
	°C	мкОм×см	Ом×см ²				
Mo	2620	5,2	15,8	~30	0,9	(100)- 4,53	0,3147
						ноли 12	
						Поли- 4,5	
Nb	2469	14,2	3,1-3,7	~2	9,3	(100)- 4,02	0,330
						поли- 3,99	
Al	660	2,7			1,2		
W	3422	5,0	21	~40	0,016	4,5	0,316

Таблица 1.2 – Свойства материалов

Существует достаточно обширная литература по эпитаксиальным пленкам Nb. Причем, прошло две волны исследовательских работ. В первой волне 1980-90-х годов большинство работ по эпитаксиальному выращиванию пленок Nb было посвящено структурным рентгеновским и электронно-микроскопическим исследованиям, установлению ориентационных соответствий между пленкой и подложкой, выяснению влияния условий эпитаксиального роста на кристаллическую структуру пленок, выявлению тонкой дислокационной структуры пленок, полученных методами магнетронного напыления или электронно-лучевого испарения, главным образом эпитаксиальных пленок Nb на подложках из монокристаллического сапфира различной ориентации, а также на монокристаллических подложках из MgO.

Итог первого этапа исследований был подведен в работе [113]. При эпитаксии пленок Nb и Mo на подложки из монокристаллического сапфира найдены следующие ориентационные соотношения: ОЦК (100) || Al₂O₃ (-1012), ОЦК (211) || Al₂O₃ (01-10) и ОЦК (111) || Al₂O₃ (0001). Хотя отмечалось, что на подложках сапфира (0001) могут расти также пленки Nb (110). Отмечалось также, что наименьшие решеточные

несоответствия между пленками Nb и сапфира получаются для ориентации пленок Nb (111) на сапфировых подложках типа (0001).

В Таблице 1.3 представлены ориентационные соотношения и решеточные несоответствия в плоскости подложки в двух перпендикулярных направлениях [114].

Таблица 1.3 – Кристаллографические ориентации и решеточные несоответствия пленок Nb и Mo на сапфире по данным [114]

Материал	Структура	Пост. реш., нм	Ориентация сапфира			
			C-(0001)	R-(-1012)	A-(11-20)	
Nb	ОЦК	0,330	111(110)	100	110	
			11-2 10-10	011 11-20	001 1-102	
			2 % и 2 %	1,8 % и 8,8 %	5,4 % и 9,4 %	
Мо	ОЦК	0,315	111(110)	100		
			11-1 10-10	011 11-20		
			6,8 % и 6,8 %	6,4 % и 13,1 %		

Проводились рентгеновские дифрактометрические исследования полученных пленок Nb. В работах [115-117] отмечалось, что ширина пика Nb [011] при эпитаксии на сапфировые подложки (-1012) для лучших образцов может достигать 0,1°, что является очень хорошим значением, т.к. для совершенных объемных монокристаллов типичное значение составляет 0,07°. Кроме этого отмечалось, что при определенных условиях роста возможно получение чрезвычайно узких пиков. На фоне более широкого пика шириной 0,085° появлялся узкий пик шириной всего 0,005°. Таким образом, ориентация выращиваемой пленки очень жестко была привязана к подложке. К сожалению, об электронно-транспортных свойствах таких пленок ничего не сообщается.

Всеми исследовательскими группами отмечалось, что наилучшие электроннотранспортные свойства пленок получаются при выращивании пленок при достаточно высоких температурах, как правило выше 750 °C. Подробно исследовалось влияние температуры роста на структурные и транспортные свойства пленок Nb толщиной 25 нм, выращенных на сапфире (11-20) [118]. Было показано, что при эпитаксиальном выращивании пленок Nb методом электронно-лучевого испарения при температурах выше 300 °C происходит резкое улучшение ориентационных соответствий: параметр решетки d_{011} приближается К объемному значению, увеличивается размер эпитаксиальных кристаллитов И уменьшается ширина распределения таких кристаллитов. При этом на фоне относительно широкой линии с $\Delta \omega \approx 0.5^{\circ}$ при высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии на кривых качания таких пленок появляется узкая компонента с $\Delta \omega = 0.03^{\circ}$, и соотношение между узкой и широкой компонентами увеличивается с ростом температуры вплоть до 750 °C. Отмечается уменьшение остаточного сопротивления в полученных пленках с увеличением температуры роста. Максимальное отношение сопротивлений R_{300K}/R_{10K} для таких пленок не превышало 15 при толщине 25 нм. При этом подробно не исследовалась структура поверхности получаемых пленок, которая также может влиять на транспортные свойства пленок.

Влияние температуры роста в интервале 450-750 °С и скорости осаждения на переход от роста эпитаксиальной пленки к росту поликристаллической пленки исследовано в работе [119]. Оценивается энергия активации процесса эпитаксиального роста. Сообщается о получении методом электронно-лучевого испарения эпитаксиальных пленок Nb на сапфире с большими отношениями $R_{300K}/R_{10K} = 199$ при толщине пленок 200 нм, что почти на порядок лучше, чем в других работах. К сожалению, подробности условий получения, например скорости роста, не приводятся.

Отмечалось, что пленки Nb на сапфире (-1012) обладают наибольшими значениями RRR по сравнению с пленками, полученными на подложках сапфира другой ориентации [119]. Вместе с тем, на R-плоскости сапфира происходит отклонение оси роста пленки Nb от нормали к подложки. Найденные углы отклонения 1,4-2,4° зависели от условий получения. В [24] сообщалось, что угол составлял 2,6°. К сожалению, влияние условий на такие углы не анализировалось.

Оптимизация условий получения эпитаксиальных пленок Nb проводилась по структурным исследованиям и лишь в немногих работах проводились оценки RRR в качестве меры качества эпитаксиальных пленок. Естественно уделялось внимание и сверхпроводящим свойствам. Исследований морфологии поверхности пленок Nb не проводилось.

В настоящее время наблюдается продолжающийся интерес в исследовании эпитаксиального роста пленок именно Nb и их свойств, в связи с развитием исследований по квантовым компьютерам [120], с развитием технологии

62

сверхпроводящих покрытий для радиочастотных резонаторов (SRF cavities), а также самих сверхпроводящих микроволновых резонаторов, которые применяются в самых разнообразных областях от квантовых компьютеров до субмиллиметровой и инфракрасной астрономии [121] и т.д. Причем, качество получаемых пленок Nb играет определяющую роль. Для чего исследуются именно транспортные свойства пленок и условия получения пленок с максимальными значениями RRR. Фактически началась гонка за получение слоев Nb с максимальными значениями RRR.

К настоящему времени достигнуты значения RRR = 541 [122] и RRR = 587 [123]. Правда, толщина пленок была достаточно большой 1,5 мкм и 5,5 мкм, соответственно.

В работе [124] приведены размерные зависимости сопротивления эпитаксиальных пленок Nb при 395 и 77 К. Вычислена величина $\rho \times l = 14 \times 10^{-16}$ или 30×10^{-16} *Ом* $\times m^2$ в зависимости от интерпретации результатов. Это существенно выше, чем сообщалось ранее.

В Таблице 1.4. приведены данные по условиям получения и величинам RRR пленок Nb наиболее значимых работ. В Главе 3 будут проанализированы известные из литературы данные. К сожалению работы по Nb, о которых будет рассказано в Главе 3, по непонятной причине остались без должного внимания.

Сведения по эпитаксиальному росту пленок W достаточно ограничены [144; 145]. Исследование роста пленок Mo на сапфире (-1012) показало, что эпитаксиальный рост начинается при температурах выше 300°С, с теми же ориентационными соотношениями, что и для пленок Nb [146]. Проводилось подробное исследование влияния условий осаждения на морфологию внешней поверхности пленок Mo и W, полученных методами импульсного лазерного осаждения и молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на поверхность сапфира (11-20) [40]. Среднеквадратичные значения шероховатости поверхности пленок Mo, измеренные АСМ методом, составили 1-4 нм при толщинах пленок 3-50 нм. Отмечается появление анизотропных поверхностных структур Mo. При применении двухступенчатого процесса роста возможно получение близкой к совершенной внешней поверхности пленок Mo и W.

Эпитаксиальный рост пленок Мо как подслоя для последующего роста AlN на Сплоскости сапфира показал преимущественный рост ориентации (111) с примесью ориентаций (110) с доменами в плоскости повернутыми на 12°[147].

Подложка	T, °C	RRR	<i>V</i> , нм/мин	<i>h</i> , нм	Ссылка
Al ₂ O ₃ (001)	600	31,9 14,1		509 99	[111]
Al ₂ 0 ₃ (-1012)	800 900	19,2 23,6		80 80	[125]
Al ₂ O ₃ (01-10) Al ₂ O ₃ (-1012)	850	90 150	30	600 600	[126]
Al ₂ O ₃ (11-20)	800	130	1,8-3	300	[127]
Al ₂ O ₃ (11-20)		229		2000	[128]
MgO (100)	700	541	6	~1500	[129]
Al ₂ 0 ₃	90	40 50	>100	1600-2100 800-1100	[130]
MgO (100) Al ₂ 0 ₃ (11-20)	600 600	165,5 96	2,16	500 600	[131] [132]
Al ₂ 0 ₃		50,2 26,7	15-31,2	235 181	[133]
Al ₂ 0 ₃ (11-20)		130	0,6-1,8	300	[134]
Al ₂ 0 ₃ (11-20)	850	60 52	30	60 38	[135]
$\begin{array}{c} Al_2O_3 \ (01\mathchar`-10) \\ Al_2O_3 \ (01\mathchar`-10) \\ Al_2O_3 \ (01\mathchar`-10) \\ Al_2O_3 \ (01\mathchar`-12) \\ Al_2O_3 \ (00\mathchar`-12) \\ Al_2O_3 \ (11\mathchar`-20) \\ Al_2O_3 \ (01\mathchar`-10) \end{array}$	950 900 850 850 850 850 850	69 82 63 80 82 81 87	0,6-60	6500 6500 6000 6000 6000 6000 5900	[135]
Al ₂ 0 ₃ (-1012)	500-700	199	18-180	200	[119]
Al ₂ 0 ₃ (0001)	530	44		200	[137]
Al ₂ 0 ₃ (-1012)	660	38	12-30	200	[138]
Al ₂ O ₃ (11-20)	900	71,5 97		232 600	[139]
	150	80	600	1500	[140]
MgO Al ₂ O ₃ (11-20)	500 500	542 214	0,17	1500	[141]
Al ₂ 0 ₃ (-1012)	800	15-20	36	50	[142]
MgO (100) Al ₂ O ₃ (11-20)	500	587 328	16,8	5500	[143]

Таблица 1.4 – Условия получения и RRR эпитаксиальных пленок Nb

Сведения об исследовании электронно-транспортных свойств тонких эпитаксиальных пленок Мо к моменту начала работы отсутствовали. В настоящее время можно отметить лишь получение пленок Mo c RRR = 20 на подложках MgO методом импульсного лазерного осаждения [148]. К сожалению, в работе не указана толщина пленок. В работе [149] выращены эпитаксиальные пленки W на А-плоскости сапфира. Приведены данные по шероховатости пленок и максимальный достигнутый RRR~ 4,8 при толщине 300 нм. В работе также приведены данные по длине пробега электронов при комнатной температуре, составляющие от 2 до 54 нм по результатам различных работ. В работе [150] были выращены эпитаксиальные пленки W на MgO (001). Показано, что шероховатость и корреляционная длина на поверхности пленок возрастает с увеличением температуры роста и которые после отжига при 1050 °C уменьшаются, причем значение шероховатости достигает 0,25 нм. В [151] на Rплоскости сапфира различными методами выращены пленки W. После осаждения RRR таких пленок составлял от 2 до 7. Толщина пленок 200-400 нм. При отжиге при 1000 °С величина RRR возрастала. Максимальное значение RRR = 20,5. Особо необходимо отметить работы моих коллег [152], в которой на R-плоскости сапфира были выращены эпитаксиальные пленки W, RRR в которых менялось от 7 до 35 при изменении толщины пленок от 30 до 135 нм. Это до сих пор является непревзойденным результатом для пленок W.

Система Nb-Mo не была описана ни с точки зрения взаимной эпитаксии, ни с точки зрения транспортных свойств даже для поликристаллических слоев.

И в конце стоит обратить внимание на работы [24; 153]. Авторы обращают внимание, что слои Мо и Nb, непосредственно примыкающие к подложке, идеальным образом соотносятся с кристаллографическими осями сапфира, т.е. обычно наблюдаемое для R-плоскости сапфира отклонение от нормали оси роста на несколько градусов для этого слоя отсутствует.

В уже упоминавшейся обзорной работе по Nb [113] был сделан вывод, что рост пленок Nb (110) на А-плоскости сапфира происходит в режиме ФвМ, в котором зарождение может происходить в любой точке поверхности подложки, или в режиме течения ступеней, в котором слои зарождаются на краях ступеней, и в результате ступеньки движутся по поверхности во время нанесения пленки. Метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ) был использован для определения структуры поверхности во время роста первых нескольких слоев Nb (110). Интенсивность отраженного сигнала ДБЭ осциллирует со временем пока не будет достигнута толщина ~7 нм Nb, что указывает на то, что реализуется режим послойного двумерного роста. Оптимальным будет небольшой угол среза сапфировой подложки, когда на поверхности сапфира будут ступеньки и тогда процесс роста пленки Nb может перейти в режим течения ступенек.

В настоящее время W, Mo, Nb и Ta и другие тугоплавкие металлы рассматриваются как перспективные материалы для множества потенциальных применений в электронике в качестве потенциальной замены Cu и Al при металлизации полупроводников из-за их высокой температуры плавления, что должно привести к большей надежности из-за более высоких активационных барьеров для диффузии по границам зерен и вдоль поверхности. Также, например, относительно большая ДСП электронов в вольфраме при комнатной температуре делает его использование более выгодным по сравнению с традиционными Al и Cu, поскольку при уменьшении размеров структур в микроэлектронике влияние границ раздела для тугоплавких металлов менее существенно, чем для традиционно используемых проводников [154-156]. Эти металлы могут быть эпитаксиально выращены на различных материалах, включая магнитные металлы [157; 158], сверхпроводники [159] и оксиды [149; 160], что позволяет создавать полностью монокристаллические электронные устройства, такие как спиновые транзисторы, элементы магнитной памяти, криоэлектронные схемы и металл-диэлектрик гетероструктуры для сверхвысокоскоростной электроники [161-163]. Рабочая температура этих электронных устройств может варьироваться от комнатной до температуры жидкого гелия. Благодаря высокому качеству кристаллов, электроны в эпитаксиальных наноструктурах могут проходить большие расстояния, не рассеиваясь в объеме. Это приводит к появлению баллистического транспорта электронов в проводнике, отличающегося от транспорта в поликристаллических металлических проводниках с диффузионным движением электронов. В этом случае рассеяние на границах раздела начинает играть решающую роль в проводимости наноструктуры.

Включение устройств на основе тугоплавких металлов в полупроводниковую технологию представляет большой интерес для многих применений. Однако температурные эффекты в случае баллистического переноса электронов в планарных наноструктурах, состоящих из обычных металлов, еще не исследованы в широком диапазоне температур и размеров наноструктур.

Таким образом, несмотря на успехи, достигнутые в выращивании и исследовании объемной структуры монокристаллических металлических пленок Nb и Mo на различных подложках, в том числе на R-плоскости сапфира, исследование электронных транспортных свойств монокристаллических металлических пленочных структур (в том числе гетероэпитаксиальных), а также влияния границ раздела (в том числе внутренних границ) на электронные транспортные свойства пленок до начала настоящей работы практически не проводилось.

1.5. Эпитаксиальные пленки на основе ферромагнитных металлов железа и никеля

1.5.1. Пленки железа

Эпитаксиальные пленки Fe различных кристаллографическиских ориентаций выращивались на подложках из самых разных материалов, в том числе на практически значимых полупроводниковых материалах, таких как GaAs и Si. Методом молекулярнолучевой эпитаксии выращивали Fe (110) на GaAs (110) [164], а также Fe (100) на GaAs (100) и InAs (100) [165]. Эпитаксиальный рост пленок железа на Si (100), Si (110), и Si (111) [166] также удалось осуществить. Наиболее часто используемыми подложками для Fe являются MgO и сапфир (Al₂O₃), поскольку они химически нейтральны и обладают для определенных ориентаций значениями параметра решетки близкими к Fe (d = 0,2866 нм). Эти материалы также являются практически значимыми, поскольку в частности, кремний эпитаксиально растет на Al_2O_3 , а MgO (001) на Si (001), что важно для совмещения с полупроводниковой электроникой. Кроме этого, упомянутые MgO и сапфир являются хорошими туннельными диэлектриками. Для эпитаксиальных туннельных структур Fe//MgO//Fe были получены очень большие величины магниторезистивного эффекта с высокой воспроизводимостью результатов [167]. Достигнут послойный рост эпитаксиальной пленки Fe (001) на MgO (001) при комнатной температуре. Показано, что пленка железа растет эпитаксиально с поворотом в плоскости (001) на 45°.

Эпитаксии Fe на MgO и сапфире, однако, препятствует большая разница поверхностных энергий. Поверхностная энергия железа ($\gamma_{Fe} = 2,4 \text{ Дж/м}^2$) больше, чем у MgO ($\gamma_{MgO} = 1,1 \text{ Дж/м}^2$) [168]. Тем самым пленки железа будут расти по механизму BB.

Для получения более гладких пленок в том числе можно использовать буферные слои из тугоплавких металлов, таких как W и Mo. Разница в параметрах решеток близка к 10 % как с Mo (d = 0,3150 нм), так и с W (d = 0,3165 нм). Поверхностная энергия W и Mo ($\gamma_W = 2,69$ Дж/м², $\gamma_{Mo} = 2,63$ Дж/м² [169; 170]) больше, чем у Fe, что должно спрособствовать двумеризации роста пленок.

В работах [40; 171] методом молекулярно-лучевой эпитаксии эпитаксиальные пленки Fe (011) выращивались на А-плоскости сапфира Al₂O₃ (11-20) с подслоем Mo. Было показано, что пленки Mo (011) и, соответственно, затем Fe (011) растут с поворотом в плоскости (011) на угол приблизительно 35°. В работах [172-174] полученные эпитаксиальные пленки были исследованы разными методиками. В частности измерялось отношение сопротивлений при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия (RRR). Для пленок толщиной 200 нм были получены значения RRR (31,7), что соответствует остаточной длине свободного пробега электронов более 500 нм. Этот результат, а также и другие результаты свидетельствуют о получении пленок высокого качества. Эпитаксиальные пленки Fe (001) хорошего качества также были выращены на подложках MgO с подслоем Mo [40]. По эпитаксии железа на R-плоскости сапфира опубликованных данных найти не удалось.

В работах [152; 175] было показано, что на R-плоскости сапфира пленки W и Mo растут эпитаксиально. Это означает, что эпитаксиальный рост Fe с подслоем W или Mo на R-плоскости сапфира возможен. Таким образом, для выращивания эпитаксиальных пленок Fe хорошего качества подходят подложки MgO и сапфир, а для роста на Rплоскости сапфира при этом необходимо использовать подслой W или Mo.

1.5.2. Островковые пленки

Интерес к островковым пленкам (ОП) ферромагнитных металлов (ФМ), выращенных на диэлектрической подложке, обусловлен тем, что как они сами, так и созданные на их основе метаматериалы, где нанокристаллы ферромагнитных металлов разделены тонким слоем изолятора, обычного металла или антиферромагнитного материала, обладают уникальными магнитными и электрическими свойствами. Кроме того, ОП ФМ металлов являются удобным объектом, как для исследования технологических процессов роста, так и для изучения магнитных и магнитотранспортных свойств наноразмерных систем.

Электрические и магнитные свойства ОП существенно зависят от латерального размера островков и промежутков между ними. Уменьшение толщины ферромагнетика приводит к появлению новых магнитных свойств от суперпарамагнетизма к ферромагнетизму, при этом переход в ферромагнитную фазу происходит при росте пленки вблизи перколяционного перехода, когда достигается порог металлического покрытия диэлектрической подложки [176]. Кроме того, известно, что характер проводимости, оптические и магнитные свойства ОП резко меняются вблизи перколяционного перехода.

Специфические магнитные свойства низкоразмерных ферромагнетиков BO многом определяются их однодоменным состоянием, поэтому наибольший интерес вызывают пленки из изолированных ФМ островков одинакового размера (менее 100 нм) с неметаллическим, неомическим, характером проводимости. Электрический ток в ОП обусловлен туннелированием или прыжками электронов между металлическими островками. Сопротивление ОП экспоненциально зависит как от величины зазора островками, энергии перескока между так И OT активации изменения электростатической кулоновской энергии, определяемого размерами соседних островков. В свою очередь, размеры и структура ОП часто радикально зависят от номинальной толщины, стадии процесса роста и условий: температуры и скорости осаждения. Поэтому, при получении ОП важно управлять процессами роста для получения определенных желаемых структурных и размерных параметров.

Получение ОП с определенными параметрами базируется на известных закономерностях начального роста тонких пленок. Весь процесс, согласно общепринятой модели [2; 177], условно можно разбить на следующие стадии: образование зародышей, независимый рост островков, коалесценция, соединение островков с образованием каналов, образование лабиринтной перколированной структуры и образование сплошной пленки.

Для обеспечения требуемой морфологии и функциональности пленки, определения характеристик для исследования и динамического управления стадиями формирования тонких пленок требуется in situ контроль в реальном времени для получения информации о ранних стадиях роста пленок. С этой целью используются

69

оптические, например, эллипсометрические, и электрические методы. В качестве средства контроля и управления формированием ОП эффективно применяется метод измерения сопротивления в процессе роста. Этот метод применялся для in situ контроля роста различных металлов как для легкоплавких металлов Al и Ag [178], Au [179] и реже для более тугоплавких Pt и Ni [180; 181], Pd [182], Fe [183]. Большей частью такие измерения проводились для роста пленок при комнатной температуре. Регистрация временной зависимости сопротивления R(t) позволяет отслеживать различные стадии роста, которым соответствуют три режима проводимости: диэлектрический, перколяционный и металлический. В процессе роста в диэлектрическом режиме термоактивированный проводимости. В действует механизм переходном перколяционном происходит скачкообразный переход к металлическому механизму, что дает возможность четкой фиксации ПП. Быстротечность отдельных стадий роста и, особенно, перехода между ними может препятствовать фиксации нужного состояния ОП. Проблема представляется еще более сложной для ФМ металлов с их сравнительно высокой температурой плавления около 1500 °C. В экспериментах с ростом пленок ФМ металлов при комнатной температуре перколяционный переход достигается при весьма малой толщине осажденного металла 1-2 нм [183]. Для близкой по температуре плавления к ФМ металлам платине порог перколяции увеличивается от 1,1 нм при комнатной температуре до 3,3 нм при 400 °C [181].

Скорость смены стадий роста от конденсации зародышей до образования сплошной пленки прямо зависит от степени «пересыщения» адатомов на подложке, т.е. температуры подложки, скорости осаждения (потока) и кинетической энергии частиц. С увеличением температуры и уменьшением скорости осаждения увеличивается номинальная толщина ОП и размер островков перед перколяцией. Поэтому для эффективного контроля процесса роста для ФМ металлов более благоприятен рост при низких «пересыщениях», когда вероятность образования зародышей минимальна.

Ранее рост ОП железа на сапфире практически не исследовался, известны лишь только исследование на С-плоскости сапфира [184] и исследования начальной стадии роста Fe на близком по свойствам оксиде магния MgO (см., например, [12; 176; 185]).

70

1.5.3. Эпитаксиальные пленки никеля

Выращивание эпитаксиальных пленок металлов само по себе является важной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения. В частности это касается магнитных пленок. Для различных применений таких пленок, в которых важны электронные, механические и магнитные свойства необходимо исследование более фундаментальных аспектов таких систем: кристаллографической и межслоевой структуры, дефектов в пленках и того факта, как эти параметры соотносятся с условиями роста. Эпитаксиальный рост тонких пленок ферромагнетиков ранее исследовался как с точки зрения фундаментальных свойств, так и для прикладного свойства образом исследовались магнитные применения. Главным пленок с эффекта Керра [186]. применением оптического Электрические измерения сопротивления эпитаксиальных пленок Ni практически не проводились [187].

Поскольку гигантский баллистический магниторезистивный эффект ранее был реализован в непланарных структурах из никеля, то и в качестве материала для получения эпитаксиальных высококачественных слоев с большой длиной свободного пробега электронов, в которых в планарных структурах можно было бы реализовать баллистический транспорт, представляют интерес именно пленки Ni. Ранее эпитаксиальные пленки Ni изучались как в составе многослойных эпитаксиальных структур Ag/Ni [188], электроосажденных на Cu (100) и (111) многослойных структурах Ni/Cu [189], так и индивидуально. Эпитаксиальные пленки Ni получали на подложках MgO (111) в сверхвысоком вакууме с помощью магнетронного распыления [190]; на подложках MgO (001), (110), (111), и алмазе (001) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [186]. Получали наноструктуры Ni/Cu (001) на Si (001) [191]; изучались ультратонкие эпитаксиальные пленки Ni на Mo (110) и W (100) [192]. Известно, что пленки Ni были получены и исследованы на подслое Мо на А-плоскости сапфира [193; 194]. Были подтверждены ориентационные соотношения Нишиямы-Вассермана для ОЦК/ГЦК системы Мо [001] (110) // Ni [110] (111). Эпитаксиальные пленки Ni на MgO (001) и (111) [195], Ni (111) на W (110) [196].

В принципе, хорошо известно, что пленки ГЦК металлов, и в частности Си, эпитаксиально растут на С-плоскости сапфира [197] в ориентации (111). Хотя было показано, что рост пленок Ni на С-плоскости сапфира далеко не однозначен. Были

получены ориентационные соотношения для фаз, которые сосуществуют при таком росте Ni (111) [1-10] // Al₂O₃ (0001) [10-10] или Ni (111) [1-10] // Al₂O₃ (0001) [2-1-10] [198]. Обе ориентации имеют одну и ту же плоскость на границе, но в плоскости могут быть повернуты на 30° .

Также пленки Ni были выращены и на R-плоскости сапфира [199; 200] с ориентационными соотношениями (111) ГЦК//(0001) сапфир и [2-1-1] ГЦК // [2-1-10] сапфир. Было найдено, что в данной системе сосуществуют две различные взаимные ориентации Ni и сапфира Ni(111) [1-10] // Al_2O_3 (1-102) [-1101] и Ni (111) [1-10] // Al_2O_3 (1-102) [-1102].

Отметим, что была попытка изготовить из эпитаксиальных пленок Ni методом электронно-лучевой литографии наноструктуры, аналогичные изготовленным из Ni проволочек, для наблюдения баллистического магниторезистивного эффекта [201]. К сожалению, магнитосопротивление таких наномостиков оказалось значительно меньше, чем в случае изготовления электрохимическим методом.

1.5.4. Магнитосопротивление

Изменение электрического сопротивления проводника под действием магнитного поля называют магнитосопротивлением или магниторезистивным эффектом:

 $\Delta \rho / \rho = (\rho_H - \rho) / \rho$ или $\Delta R / R = (R_H - R) / R$ (1.56), где ρ и ρ_H - удельные электрические сопротивления, а R и R_H соответствующие сопротивления в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле напряженностью H.

Существуют различные типы магнитосопротивления. Классическое или лоренцево магнитосопротивление возникает от того, что в магнитном поле под действием силы Лоренца траектории носителей заряда (электронов проводимости и дырок) искривляются. Величина магнитосопротивления в нормальных металлах мала.

В ферромагнитных материалах электрическое сопротивление зависит от угла между направлением намагниченности образца и направлением тока. Для ферромагнитных монокристаллов, в которых имеются кристаллографические оси легкого и трудного намагничивания, магнитная анизотропия более выражена.
Сопротивление ферромагнитного образца в нулевом поле ρ_0 достаточно хорошо аппроксимируется формулой:

$$\rho_0 = \frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp}$$
(1.57),

где *ρ*_{||} и *ρ*⊥ сопротивления образца, для продольного и поперечного магнитного поля, направленного относительно текущего через образец тока. Магниторезистивный эффект в ферромагнитных металлах обычно не превышает нескольких процентов. Этот эффект называют анизотропным магнитосопротивлением (AMC), в отличие от обычного магнитосопротивления, поскольку он зависит от угла между электрическим током и направлением намагниченности образца. Физическим источником AMC является уменьшение симметрии намагниченного материала по сравнению с его немагнитным состоянием, вызванное одновременным наличием намагниченности и спин–орбитальной связи [202].

В ферромагнетиках магнитосопротивление максимально, когда направление намагниченности с направлением тока в образце (0° или 180°), и минимально, когда направление намагниченность перпендикулярно току. В общем случае сопротивление является функцией угла α между направлением намагниченности и током:

$$R = R_o + \varDelta R \times \cos^2 \alpha \tag{1.58}$$

для $\alpha = 0^{\circ}$ (*или* 180°) *R* имеет максимальную величину, а для $\alpha = \pm 90^{\circ}$ минимально.

В тонких металлических плёнках, состоящих из чередующихся ферромагнитных слоёв наблюдаться и немагнитных металлических может также гигантское (ΓMC) . При магнитосопротивление изменении взаимного направления намагниченности соседних маталлических магнитных слоёв сопротивление такой структуры может значительно изменяться. С помощью приложенного внешнего магнитного поля можно управлять направлением намагниченности и, следовательно, проводимостью таких многослойных структур. При ГМС эффекте проявляется сильная зависимость электросопротивления материала от величины внешнего магнитного поля. В основе эффекта лежит рассеяние электронов, зависящее от направления спина. За открытие ГМС эффекта А. Fert и Р. Grunberg в 2007 г. были удостоены Нобелевской премии [203; 204].

Отдельно необходимо остановиться на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС), который во многом подобен эффекту ГМС. В переходных

металлах состояния s- и p- электронов образуют sp-зону проводимости, в которой электроны имеют малую плотность состояний и высокую подвижность, которая ответственна за проводимость. В то же время d-зона характеризуется высокой плотностью состояний и низкой подвижностью электронов. В ферромагнитных металлах d-подзона расщеплена вследствие обменного взаимодействия, т.е. число занятых состояний со спином вверх и спином вниз различно, что дает не равный нулю магнитный момент.

Эффект проявляется при протекании тока между двумя слоями ферромагнетиков, разделенных тонким туннельным слоем диэлектрика. При этом общее сопротивление структуры, ток в которой протекает из-за наличия туннельного эффекта, зависит от взаимной ориентации намагниченности двух ферромагнитных слоев с обеих сторон туннельного диэлектрика [205; 206]. Изменение сопротивления в этом случае называется ТМС.



а) Антипараллельное состояние;
б) Параллельное состояние
Рисунок 1.8 – Туннельный эффект между двумя ферромагнитными слоями (FM1 и FM2), разделёнными слоем изолятора, под воздействием потенциала. Плотности состояний представлены параболами [206].

В ТМС может реализовываться два различных состояния с параллельным или антипараллельным направлением векторов намагниченности в слоях фарромагнетиков, разделенных туннельным диэлектриком. Поэтому, необходимо иметь возможность контролировать относительную ориентацию векторов намагниченности в ферромагнитных обкладках.

Спин электрона должен сохраняться при туннелировании, поэтому считается, что проводимость при туннельном эффекте осуществляется по двум независимым спиновым каналам. Это означает, что электроны со спинами вверх ↑, приходящие с одного электрода, не могут занимать во втором электроде свободные состояния для спинов вниз ↓.

Магнитный туннельный переход состоит из двух ферромагнитных пленок, разделённых тонким слоем изолятора, называемым туннельным барьером. Возможны два типа относительной конфигурации: параллельная магнитная конфигурация (П), когда векторы намагниченности двух магнитных пленок параллельны; и антипараллельная конфигурация (АП), где намагниченности пленок направлены противоположно.

Магнетизм металла связан с существованием молекулярного поля, приводящего к асимметрии зонной структуры. Это означает, что число электронов со спином вверх 1 и вниз \downarrow в металле будет разным. Вероятность перехода электрона при туннельном эффекте от одного ферромагнитного электрода к другому пропорциональна произведению плотностей состояний исходного состояния (в первом электроде) и конечного состояния (во втором электроде), что позволяет качественно оценить величину сопротивления туннельного перехода для двух конфигураций: параллельной и антипараллельной, как показано на Рисунке 1.8. В антипараллельной магнитной конфигурации плотность состояний электронов со спином \uparrow в первом электроде велика, а во втором мала, что соответствует низкой проводимости для спинового канала со спином вверх 1, то есть большому электрическому сопротивлению, как показано на Рисунке 1.8а. Электроны со спином вниз ↓ в первом электроде составляют меньшинство, а во втором большинство. Следовательно, сопротивления обоих спиновых каналов велики, и общее сопротивление туннельного перехода будет большим. В параллельной конфигурации плотности спиновых состояний для спина вверх ↑ максимальны для обоих ферромагнитных электродов и, следовательно, проводимость будет высокой, а сопротивление для такой конфигурации структуры будет небольшим, как показано на Рисунке 1.86.

В 2001 г. было показано [207], что в эпитаксиальных структурах Fe/MgO/FeCo (001), выращенных на поверхности GaAs с буферным слоем MgO, можно достичь эффекта TMC в 27 % при комнатной температуре и 60 % - при 30 К. Позднее, на подобных структурах были получены и бо́льшие значения TMC эффекта [208]. Однако все такие структуры были изготовлены на подложках из MgO или на других подложках с использованием монокристаллического подслоя MgO. На подложках из сапфира таких исследований не проводилось.

1.5.5. Пленки оксида никеля

Диод металл-окисел-металл (МОМ) или металл-изолятор-металл (МИМ) рассматривается как один из наиболее перспективных приемников субмиллиметрового и инфракрасного излучения [209]. Впервые точечный МОМ контакт с W иглой был использован в 1966 г. Однако, главными проблемами точечного контакта является толщина его окисла и площадь контакта и, следовательно, его механическая стабильность и воспроизводимость результатов.

Из-за тонкого оксидного слоя МОМ диоды не являются омическими контактами. Нелинейность их вольтамперных характеристик (ВАХ) I(V) генерирует постоянную компоненту, когда подается напряжение с круговой частотой ω . Согласно теории [210], амплитуда выпрямленного сигнала V_{dc} пропорциональна второй производной вольтамперной зависимости.

$$V_{dc} \propto \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right) \Delta V^2, \qquad (1.59),$$

где *ΔV* – амплитуда переменного напряжения, возникающего в МОМ диоде, подключенном к антенне-приемнику ИК излучения. Таким образом, генерируемый сигнал постоянного тока пропорционален мощности входящего излучения. Следовательно, диод действует как квадратичный детектор.

Важной характеристикой МОМ диода является его чувствительность (responsivity), определяемая как ток, получаемый на единицу мощности.

$$R_{esp} = \gamma/4$$
 (1.60),
где $\gamma = (d^2 I/dV^2)/(dI/dV)$ - т.н. коэффициент кривизны.

Согласно квантовой механике, электроны в металлах могут туннелировать через барьер. Вероятность прохождения электронами потенциального барьера экспоненциально падает с увеличением его толщины. Таким образом, толщина оксидного слоя не должна превышать нескольких десятков ангстрем [211]. Теоретический анализ был проведен Симмонсом [212]. Это дало выражение для туннельного тока как функции высоты барьера ϕ , его толщины *d* и диэлектрической проницаемости ε . В этом расчете было учтено искажение прямоугольного потенциального барьера силами изображения. ВАХ туннельного контакта описывается уравнением Симмонса:

$$I = I_0 \left(\frac{\phi - eV/2}{Ry} e^{\frac{-2d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi - eV/2}{Ry}}} - \frac{\phi + eV/2}{Ry} e^{\frac{-2d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi + eV/2}{Ry}}} \right), \tag{1.61}$$

где $I_0 = S/d^2 * R_y/(2\pi e R_k)$,

 ϕ - высота барьера,

V- разность потенциалов,

е- заряд электрона,

S - площадь туннельного контакта,

$$R_y = e^2/2a_0 = 13,61$$
 3B

 $a_0 = h^2 / me^2 = 0,05292$ нм,

$$R_k = h/e^2 = 25810$$
 Ом.

С помощью этой формулы, пользуясь всего тремя параметрами (площадью контакта, толщиной диэлектрической прослойки и эффективной высотой барьера), можно определить:

-дифференциальное сопротивление - $res(V, \phi, d) = dV/dI$ [Ом] -нелинейный отклик - $respond(V, \phi, d) = 1/4 res(V)/d^2I/dV^2$ [1/V] -и частоту отсечки - $wcut(V, \phi, d) = 2\pi/res *C$ [1/сек]

$$wcut(V,\phi,d) = 2\pi \left(\frac{d*10^{-9}}{epsilon*8.85*10^{-12}*S*10^{-12}}\right) * \frac{1}{res(V,\phi,d)} \left[1/ce\kappa\right],$$
(1.62)

Следует отметить, что частота отсечки туннельного контакта не зависит от его площади (в данном случае не учитывается согласование с наноантенной).

В области малых напряжений формулу (1.61) можно привести к виду:

$$I(V) = \frac{V}{R_1} \left(1 + \frac{1}{96} \frac{\frac{d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi}{Ry} \left(\frac{4d^2\phi}{a_0^2 Ry} - \frac{6d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi}{Ry}} - 3\right) * \left(\frac{eV}{\phi}\right)^2}}{\frac{d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi}{Ry}} - 1} \right),$$
(1.63), где
$$\frac{1}{R_1} = \frac{S}{d^2} \frac{1}{2\pi R_k} e^{\frac{-2d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi}{Ry}}} \left(\frac{d}{a_0} \sqrt{\frac{\phi}{Ry}} - 1\right),$$

Туннельный эффект является нелинейным и позволяет выпрямлять и смешивать инфракрасное излучение, передаваемое антенной на диод. Оценка времени туннелирования дает значения в диапазоне от 10⁻¹⁵ до 10⁻¹⁶ с. Генерация на частотах в видимом диапазоне была достигнута в начале 1980-х годов, хотя и с низкой эффективностью преобразования [213].

Чтобы детектировать и смешивать различные источники излучения на инфракрасных частотах, МОМ диоды должны иметь малое время отклика. Ограничение скорости цепи диода определяет время отклика. В эквивалентной схеме диод описывается емкостью соединения C_D параллельной внутреннему нелинейному сопротивлению $R_D(V)$. Он подключен последовательно с сопротивлением R_A антенны. Частота отсечки схемы определяется как [214]:

$$v_c = \frac{1}{2\pi R_A C_D} \tag{1.64}$$

Выпрямление и смешивание могут быть заметны и выше этой частоты, но их эффективность быстро спадает. В первом приближении контакт можно рассматривать как маленький конденсатор с параллельными пластинами с емкостью

$$C_D = \varepsilon \varepsilon_o A/d, \tag{1.65}$$

где ε - диэлектрическая восприимчивость оксида,

d - его толщина, *A* - площадь контакта.

Для уменьшения этой емкости толщина оксида не должна быть совсем маленькой, а площадь контакта наоборот должна быть минимальной.

Таким образом, для диэлектрика необходимы отчасти взаимоисключающие требования: как можно меньшая толщина, поскольку туннельный ток экспоненциально спадает с увеличением толщины барьера, и достаточная толщина для уменьшения емкости, увеличения надежности контакта и воспроизводимости результатов. Среди прочих оксидов металлов выделяют NiO из-за малой высоты потенциального барьера, который при его толщине в несколько нанометров составляет величину около 0,2 эВ [215], 0,3 эВ [216].

Для получения оксида никеля используют различные ростовые методы, включая магнетронное распыление мишени NiO в аргоне с добавлением кислорода, электроннолучевое испарение Ni мишени [217] и лазерное испарение в присутствии молекулярного кислорода в ростовой камере [218]. Кроме этого, для получения оксидов также проводят термическое окисление металлических пленок Ni как на воздухе [219], так и в вакууме в присутствии молекулярного кислорода с применением его ВЧ-активации [220].

Крестообразные МОМ-структуры используют для четырехконтактных измерений вертикального транспорта, предполагая, что подобными измерениями можно определить характеристики туннельного барьера, устранив влияние сопротивления подводящих проводников. Для этого часто используют «перехлест» [221] двух металлических полосок, разделенных диэлектриком, что является простейшей структурой, которую легко изготовить без применения литографических методов.

Инфракрасное или видимое излучение с падающей мощностью создает постоянный ток или напряжение на выходе детектора. Чувствительность детектора - это отношение выходного сигнала (напряжения или тока) к оптическому входу (мощности падающего излучения), обычно оно выражается в В/Вт или в А/Вт:

Для контактов с NiO получены значения чувствительности Ni/NiO/Ni от 1 до 4,5 [216; 222].

Удивительно, но оказалось, что исследование эпитаксиальных структур с NiO для этих целей отсутствует.

Вместе с тем оказалось, что рост эпитаксиальных пленок NiO на различных Множество подложках достаточно широко исследовался. ссылок ПО росту эпитаксиальных пленок NiO можно найти в книге [223]. Тем более, что кристаллография решетки NiO и решетки широко применяемого в качестве подложек и буферных слоев MgO идентичны, а их параметры различаются менее чем на 1 %.

Кроме того, большой интерес представляют антиферромагнитные свойства NiO. Обменное взаимодействие эпитаксиальных пленок NiO (001) исследовалось для бислоев NiO/NiFe [224], для системы NiO/Fe₃O₄ (001) [225]. Для двухслойных эпитаксиальных пленок Ni(5 нм)/NiO(60 нм) [226] обменный сдвиг составил около 60 Э при 20 °C.

Для эпитаксиальных бислоев Fe₃O₄/NiO обменный сдвиг достигал 250 Э на подложках Al₂O₃ (0001) при толщине Fe₃O₄ 10 нм и уменьшался с увеличением его толщины до менее 100 Э при его толщине 50 нм. Толщина NiO составляла 66 нм. Для подложек MgO (001) обменный сдвиг практически отсутствовал [220].

Для эпитаксиальной системы на Ag (001)/NiO (001)/Fe (001) обменный сдвиг становился существенным для толщины NiO порядка 50 монослоев. Для 10 монослоев Fe сдвиг достигал 20 Э и более, а для 50 монослоев Fe постепенно увеличивался до ~50 Э при толщине NiO 150 монослоев [227].

Для NiO(40 нм)/Ni(10 нм) (111) обменный сдвиг достигал почти 80 Э при комнатной температуре [228].

Рост эпитаксиальных пленок NiO и обменное взаимодействие на R-плоскости сапфира не исследовалось.

1.6. Пленки половинных металлов

Использование свойств спин-поляризованного электронного транспорта в пленках и наноструктурах находит всё большее применение в электронике для создания приборов нового класса. А общее направление использования спина электрона, наряду с его зарядом, получило отдельное название «спинтроника» или спиновая электроника [161; 229].

Половинные металлы - это необычные ферромагнетики, они имеют электроны на уровне Ферми только с одним направлением спина: либо вверх, либо вниз. Электроны с противоположным спином в них имеют щель в плотности состояний соответствующих электронов на уровне Ферми, и поэтому они не дают вклада в проводимость. Они являются проводниками для электронов одной ориентации, но изолятором или полупроводником для электронов другой ориентации. Поэтому носители имеют степень поляризации P = 100 %. Эти вещества характеризуются тем, что уровень Ферми лежит в цели для парциальной плотности состояний с одной из проекций спина, почему они получили название полуметаллических ферромагнетиков.

К открытию такого нового класса соединений привели первопринципные зонные расчеты. Впервые такая картина была получена для сплавов Гейслера NiMnSb [230]. Затем зонные расчеты показали, что состояние половинного металла реализуется для

большой группы сплавов Гейслера со структурой L2₁, также, состояние полуметалла было получено в зонных расчетах CrO₂ (со структурой рутила), Fe₃O₄ [231], KCrSe₂, а также для других материалов [232].

На Рисунке 1.9а-в показаны схемы зонной структуры для нормального металла, ферромагнетика и половинного металла. В нормальном металле число электронов со спином вверх и спином вниз на уровне Ферми равно. Для ферромагнетика на уровне Ферми существует неравное количество электронов со спином вниз и вверх. Спиновая поляризация (*P*) носителей заряда, как правило, определяется по формуле (1.56) [233]: $P = (N\uparrow - N\downarrow)/(N\uparrow + N\downarrow)$ (1.66), где $N\uparrow$, $N\downarrow$ - плотность электронных состояний на уровне Ферми, со спином «вверх» и

«вниз», соответственно.



Рисунок 1.9 – Схематическое изображение плотности состояний (а) металла с разрешенным спином, (б) ферромагнетика, (в) половинного ферромагнетика [233].

Спиновая поляризация обращается в ноль для парамагнетиков, однако, она имеет конечное значение в ферромагнитных или ферримагнитных материалах ниже температуры Кюри. Типичный переходный металл имеет узкие d-зоны, которые могут быть полностью или частично поляризованы по спину из-за обменной энергии и широкие s- зоны с меньшей степенью спиновой поляризации из-за s-d- гибридизации. Если орбитальный характер на уровне Ферми в основном d-образный, то *P* будет высокой. С другой стороны, если орбитальный характер s-подобный или s-d-гибридный, то поляризация может быть низкой или высокой в зависимости от электронной структуры [234].

В полуметаллическом ферромагнетике для электронных состояний со спином «вверх» отсутствует щель на уровне Ферми, и соответствующие носители тока проявляют металлическое поведение, а для электронных состояний со спином «вниз» имеется щель на уровне Ферми, как показано на Рисунке 1.9в. Следует подчеркнуть, что определения половинного металла в терминах зонной структуры могут быть строго применены только при 0 К. Более подробно о классификации половинных металлов можно найти в [235]. Там же рассказывается об экспериментальных методах определения спиновой поляризации: фотоэмиссии с разрешением по спину, магнитных туннельных контактах, точечных контактах, сверхпроводящем туннельном контакте и андреевском отражении в точечном контакте.

Недавно была развита новая теоретическая модель, которая проанализировала эффект анизотропного магнетосопротивления (AMC) для различных ферромагнитных материалов [236; 237]. Величина АМС определяется как и (1.46) $AMC = [(R_{||}-R_{\perp})/R_{\perp}] \times 100\%$. В рамках новой модели s-d рассеяние электронов, являющееся причиной АМС, происходит главным образом из состояния s[†] в состояние d[†] или из s[↓] в d[↓] в половинных металлах, что приводит к отрицательному знаку соотношений АМС, т.е. электрическое сопротивление в параллельном состоянии, где M и I намагниченность и электрический ток, соотвественно, ($M \parallel I$) меньше, чем в перпендикулярных условиях ($M \perp I$). В случае же положительного значения АМС преобладает s-d рассеяние с переворотом спина. Угловая зависимость АМС эффекта имеет вид

$$AMR^{i}(\varphi_{i}) = C_{0}^{i} + C_{2}^{i}\cos(2\varphi_{i}) + C_{4}^{i}\cos(4\varphi_{i})..., \qquad (1.67)$$

где φ - угол между направлением тока и намагниченностью образца, *i* - индекс кристаллографического направления, вдоль которого течет ток. В отличие от обычных ферромагнитных 3D металлов, в половинных металлах коэффициенты разложения C_{j}^{i} , сильно зависят от кристаллографического направления. Таким образом, согласно теоретическим представлениям, измерения AMC дают информацию о состоянии половинного металла в исследуемой пленке без каких либо дополнительных исследований и манипуляций, связанных с микроструктурированием.

В соответствии с первопринципными расчетами электронной структуры для сплавов Гейслера на основе кобальта общий спиновый момент таких соединений в основном подчиняется правилу Слетера-Полинга [238] с полным числом валентных электронов *N_v*. В работе [239] были проанализированы знак и величина АМС эффекта

для эпитаксиальных пленок сплавов Co₂MnZ и Co₂FeZ в зависимости от N_{ν} . Было найдено, что знак AMC эффекта является отрицательным, когда N_{ν} находится в интервале 28,2 и 30,3 и становится положительным с случае когда N_v становится меньше 28,2 или больше 30,3; для сплава Co₂FeAl N_{ν} = 29, что попадает в данный интервал. Для эпитаксиальных пленок Co₂FeSi, выращенных на подложках MgO (001), был обнаружен инверсный AMC эффект величиной около 0,15 % в поле 3 кЭ при температуре 300 К [240].

Кроме того, необходимо отметить, что существует значительная разница между понятиями полуметалл (semimetal) и половинный металл (half-metal). Полуметалл - это металл с незначительным перекрыванием дна зоны проводимости и верха валентной зоны. Они обладают малой плотностью состояний носителя заряда на уровне Ферми. А в половинных металлах на уровне Ферми имеются электроны только с одним направлением спина.

1.6.1. Пленки Fe₃O₄

Среди спиновых половинных металлов интересен магнетит (Fe₃O₄). Он, являясь ферромагнетиком, имеет высокую степень спиновой поляризации на уровне Ферми, в идеальном случае до 100 %, и высокую температуру Кюри, T_c =858 K, которая важна для температурной стабильности используемых материалов [241] при применении их в устройствах спиновой электроники: магнитотуннельных структурах (TMC), структурах с гигантским магниторезистивным эффектом (ГМР), а также в качестве спинового инжектора в структурах, переключаемых спин-поляризованным током.

Решетка магнетита показана на Рисунке 1.10. Магнетит имеет кубическую решетку обратной шпинели. В ней магнитные катионы Fe^{+2} и Fe^{+3} размещаются в кристаллических многогранниках, тетра- и окта- порах, гранецентрированной плотноупакованной решетки из ионов кислорода с параметром решетки a=0,8396 нм. Восемь октапор заняты Fe^{+3} атомами, а шестнадцать поделены в равной степени между ионами Fe^{+2} и Fe^{+3} . Считается, что делокализация электронов между ионами Fe^{+2} и Fe^{+3} ответственна за проводимость магнетита при комнатной температуре [242]. При охлаждении Fe_3O_4 претерпевает фазовое превращение металл-диэлектрик, так называемое вервеевское превращение, при температуре около $T_V \sim 120$ К. Температура

перехода зависит от концентрации примесей, дефектов структуры и нарушения стехиометрии состава образцов и может лежать в интервале 100÷120 К [243], а проводимость Fe₃O₄ может уменьшиться на несколько порядков по сравнению с проводимостью материала до вервеевского перехода.

Для получения пленок Fe₃O₄ ранее использовались различные ростовые методы, такие как абляция мишени Fe₃O₄ эксимерным лазером [244], реактивное термическое или лазерное испарение Fe мишени в присутствии молекулярного кислорода при давлениях 1-10⁺¹⁰-6 мм рт. ст. [245] в ростовой камере, а также плазмостимулированное осаждение. Обычный интервал температур роста пленок составлял 250÷450 °C, а скорость роста - около одного монослоя в минуту. Кроме поликристаллических пленок выращивались эпитаксиальные пленки Fe₃O₄ на также И различных монокристаллических подложках. В зависимости от типа подложек выращенные на них пленки обладают разными свойствами. Прежде всего, подложка может задавать тип кристаллической решетки. Для сложных решеток, характерных для спиновых половинных металлов, это критично, поскольку изменения типа решетки могут привести к потере свойств половинного металла.

Рисунок 1.10 – Элементарная ячейка Fe₃O₄. Большие шары - кислород, маленькие темные (синие) шарики A - места (тетраэдрические), маленькие светлые (желтые) шарики B - места (октаэдрические).



Во многих экспериментах по эпитаксиальному росту пленок магнетита использовались такие подложки как MgO (100) [246], MgO (110), Al₂O₃ (0001) [247]. Обнаружено значительное отличие в электронно-транспортных и магнитных свойствах тонких пленок по сравнению с объемными образцами, например, отсутствие намагниченности насыщения в полях в несколько Тесла. В работе [248] показано, что магнитосопротивление не достигает насыщения даже в полях 30 Тл. Эти свойства связаны со структурными дефектами: удвоенный период решетки магнетита по сравнению с периодом решеток используемых монокристаллических подложек приводит к появлению многочисленных дефектов, в частности, таких как антифазные

границы (АФГ) [241]. В них между областями, разделенными этими границами, обменное взаимодействие имеет антиферромагнитный характер. Влияние АФГ проявляется в магниторезистивных свойствах пленок, делая сложным достижение намагниченности насыщения таких пленок и высокой степени спиновой поляризации.

Магнетит имеет кубическую решетку обратной шпинели, поэтому наиболее интересной для практических применений является кристаллографическая ориентация пленок Fe_3O_4 (001). Хорошие кристаллографические соотношения имеются между Fe_3O_4 и монокристаллической подложкой MgO (001), поскольку решеточное несоответствие для этой пары составляет 0,34 % [249]. Этим объясняется то, что большинство работ по исследованию эпитаксиального роста пленок Fe₃O₄ (001) было выполнено на подложках MgO (001). Кроме этого, магнетит эпитаксиально совместим с железом Fe (001), пленки которого можно вырастить эпитаксиально на подложках MgO [167]. Поскольку период кристалической решетки магнетита примерно в два раза больше периода решетки MgO, эпитаксиальный рост Fe₃O₄ приводит к появлению многочисленных дефектов, в частности, антифазных границ [241]. Эти дефекты образуются вследствие разницы в трансляционной и вращательной симметриях между тонкой пленкой и подложкой. Присутствие АФГ вносит локальные модификации в структуру и изменяет магнитное взаимодействие на границе, вызывая дополнительный антиферромагнитный обмен. Эффект АФГ можно наблюдать как в области транспорта, так и в магнитных свойствах, при этом повышается удельное сопротивление и магнитосопротивление, что затрудняет магнитное насыщение пленок даже при сильных полях до нескольких Тесла. Делались попытки минимизировать влияние антифазных границ на магнитотранспортные свойства пленок магнетита. Для этого проводили отжиг полученных пленок при температурах 250-350 °C. Найдено, что после отжига плотность антифазных границ уменьшается. Была найдена энергия активации термически активированного движения границ 26 кДж/моль [250]. Однако, такого отжига было недостаточно для насыщения магнитосопротивления в достижимых магнитных полях.

Сообщается также об исследовании пленок Fe_3O_4 (111) на поверхности MgO (111) [251], хотя такие публикации весьма малочисленны. Кроме того известно, что при повышенных температурах Fe_3O_4 химически реагирует с MgO [252], что затрудняет использование такой пары пленка - подложка во многих практических приложениях. В этой связи важен поиск подложек или буферных слоев, химически инертных в более широком интервале температур. В связи с этим происходит поиск альтернативных подложек, а также тонких эпитаксиальных подслоев, существенно улучшающих свойства получаемых пленок.

Удельное сопротивление магнетита составляет 4×10⁻⁵ Ом×м [253]. Было показано, что магнитосопротивление Fe₃O₄ отрицательно как в поликристаллических, так и в эпитаксиальных пленках в больших магнитных полях и положительно в малых полях, т.е. магнитосопротивление меняет знак [254].

Показано, что типичная шероховатость эпитаксиальных пленок на подложках MgO составляет от 0,2 до 0,5 нм для области в 1×1 мкм² [255].

Исследовалась применимость различных подложек и подслоев, например, W (110) [256], NiO [257], SrTiO₃ [258] с целью возможной минимизации дефектов. Исследовался рост пленок Fe₃O₄ (111) на Cu (001) [259], Fe₃O₄(001) на Fe (001) [260].

Делались попытки исследовать ТМС эффект в различных структурах с использованием пленок Fe₃O₄. Например, в структурах MgO(110)/NiO(110)(5 нм)/Fe₃O₄(110) (60 нм)/Al₂O₃ (2,4 нм)/Fe (5 нм)/Co (10 нм)/Au (30 нм) величина эффекта составила более 10 % [261]. Продемонстрирована возможность спиновой инжекции в GaAs и Si и дальнейшей спиновой релаксации в этих полупроводниках с использованием структур Fe₃O₄/MgO/GaAs и Fe₃O₄/MgO/Si [262].

Пленки Fe₃O₄ (111) выращивались на подложках сапфира C-ориентации Al₂O₃ (0001) [263] и A-ориентации Al₂O₃ (11-20) с подслоями Mo и Fe [264]. Центральным же вопросом остается устойчивость образования магнетита Fe₃O₄ при несоответствии стехиометрии потоков металла и окислителя оптимальным значениям. Данный вопрос имеет принципиальное значение по следующим причинам. Действительно, хорошо известно, что Fe₃O₄, в котором железо присутствует частично в степени окисления +3 и частично +2, по составу кислорода находится между предельным окислом Fe₂O₃ (степень окисления железа +3) и окислом FeO (степень окисления +2). Более того, технологически невозможно выдерживать нужное соотношение потоков окислителя и металла с высокой точностью, что может затруднить получение нужной стехиометрии состава 3:4 в пленке магнетита. В литературе отсутствуют данные о таком поведении (устойчивости образования) промежуточного окисла. Хотя делалась не слишком удачная попытка построить диаграмму в координатах температура-давление кислорода, при которых получается пленки магнетита [263].

На роль альтернативной подложки для выращивании пленок Fe₃O₄ может претендовать сапфир R-ориентации. Несмотря на очевидные различия, во многих случаях рост эпитаксиальных пленок на подложках MgO (001) подобен росту на R-плоскости сапфира, Al₂O₃ (-1012). Несоответствие решеток сапфира с пленками магнетита составляет величину около 8 % [241]. Несмотря на большее по сравнению с подложкой из MgO решеточное несоответствие, в пользу использования подложек сапфира для роста пленок Fe₃O₄ (111) говорит их более высокая химическая инертность. К сожалению, рост пленок Fe₃O₄ на подложках из сапфира, включая состояние поверхности получаемых пленок, а также зависимость их свойств от условий получения пленок мало изучены. Можно лишь отметить работу [265], в которой R-плоскость сапфира использовалась для осаждения поликристалличских пленок магнетита. Это мотивирует к получению пленок магнетита на сапфировых подложках с наилучшими электрическими характеристиками, которые будут свидетельствовать о качестве их объемной кристаллической структуры при малой шероховатости поверхности.

Известна возможность эпитаксиального роста пленок MgO (001) на R-плоскости сапфира [266], но этот вопрос не изучен досконально, поскольку эпитаксиальный рост не давал однозначной кристаллографической ориентации пленок MgO. Однако наши результаты [267] продемонстрировали стабильный эпитаксиальный рост высококачественых пленок Fe (001) с большими ДСП электронов на R-плоскости сапфира с предварительно выращенным подслоем MgO, что говорит об их хорошем качестве.

Электронно-транспортные свойства магнетита (сопротивление, температура Вервея) интегрально являются намного более чувствительными к различного рода дефектам по сравнению со структурными исследованиями. На это специально обращалось внимание, когда эпитаксиальные пленки металлов с отличными структурными характеристиками имели весьма посредственные электрические свойства и, наоборот, пленки со средними структурными характеристиками имели отличные электрические свойства [226]. Помимо этого, представляется интересной возможность эпитаксиального роста в структуре Al₂O₃(-1012)/MgO(001)/Fe₃O₄(001).

1.6.2. Пленки сплавов Гейслера

Сплавами Гейслера называют тройные интерметаллические соединения. Различают полусплавы Гейслера (Half-Heusler) состава XYZ и полные сплавы Гейслера (Full-Heusler) состава X₂YZ, где X и Y – это переходные металлы, а Z - элементы III-V групп. Кроме того, Y может быть заменен редкоземельным или щелочноземельным металлом [233]. Эти сплавы были открыты немецким металлургом Ф. Гейслером, который более ста лет назад обнаружил ферромагнетизм в тройном соединении неферромагнитных элементов Cu₂MnAl [268]. Данный сплав оказался ферромагнетиком с достаточно высокой температурой Кюри (более 600 K).

В 80-х годах прошлого столетия в сплавах Гейслера некоторых составов было обнаружено состояние, приводящее к высокой спиновой поляризации электронов [230]. Это явление стало причиной рассмотрения сплавов Гейслера в качестве материалов для применения в спинтронике. На сегодняшний день семейство сплавов Гейслера насчитывает более 1500 соединений.

В зависимости от состава сплавы Гейслера проявляют большое разнообразие необычных магнитных, электрических, оптических и механических свойств. Примерами формы, эффекты сверхупругости и таких свойств являются: эффект памяти магнитокалорический эффект, сверхпластичности, эффект гигантского магнитосопротивления и т.д. Не менее важное свойство, которое присуще некоторым это half-metallic ferromagnetism - возможность достижения спиновой сплавам, поляризации близкой к 100 % и возможность реализации электронного строения в виде половинного металла, когда в равновесном состоянии одна из спиновых подзон заселена, а другая - нет, т.е. один спиновый канал проводимости является металлическим, а другой - изолятором (или полупроводником).

В настоящее время известно большое количество теоретических, а также экспериментальных работ, посвященных исследованию сплавов Гейслера в состоянии половинного ферромагнетика, в том числе обзорных [233; 238; 269; 270].

Для упорядоченных сплавов Гейслера характерна решетка типа L2₁, а также менее упорядоченный фазы типа B2 и A2. Кроме того существуют так называемые инверсные сплавы Гейслера со структурой кристаллической решетки X_A [269]. Сплав может иметь инверсную кристаллическую решетку, если атомный номер Y-компоненты

выше, чем Х-компоненты того же периода таблицы Менделеева. Кроме того, инверсная структура также может появляться в соединениях с переходными металлами разных периодов, в этом случае компонента Х должна быть более электроположительна, чем Ү. На Рисунке 1.11 показаны возможные кристаллические структуры, которые реализуются для сплавов Гейслера.



Рисунок 1.11 – Кристаллические решетки, присущие полным сплавам Гейслера.

Большинство сплавов Гейслера, которые показывают свойства половинного металла, основываются на переходных элементах Mn, Ni, Fe и Co и элементах основных групп Al, Si, Ga, Ge. Сплавам такого состава присуща высокоупорядоченная структура, состоящая из четырех ГЦК подрешеток, выстроенных по диагонали куба и сдвинутых на ¼ относительно друг друга. На самом деле, такая решетка может быть реализована двумя способами: первый - это обычная решетка Гейслера, которая обозначается L2₁, и другой - это решетка, называемая инверсной решеткой Гейслера. Второй тип структуры часто обозначают как (XY)XZ, где скобки обозначают, что две X подрешетки обычного сплава Гейслера заняты X и Y атомами инверсным образом.

При теоретическом рассмотрении сравниваются суммарные энергии обычной и инверсной структуры каждого исследуемого состава для определения энергетически предпочтительной. Если одна из структур энергетически существенно выгоднее, то это дает право говорить о ней как об основной. Если же обе структуры имеют близкие энергии, то возможен случай, когда ДЛЯ данного сплава предпочтительна неупорядоченная структура, т.к. смесь обеих структур имеет такую же энергию. Априори неизвестно, какой тип неупорядоченной структуры можно ожидать. Возможно, что лишь атомы Y и Z перемешаны и тогда существует структура типа B2 или перемешаны все атомы и тогда появляется структура типа А2.

Сплавы Гейслера интенсивно изучаются как теоретически, так и экспериментально. В первую очередь проводятся теоретические изыскания, поскольку

не существует какого-либо физического свойства, которое можно измерить в экспериментах и которое явно определяет половинный ферромагнетик. Поэтому существует проблема точного определения величины спиновой поляризации. Теоретические выкладки важны для интерпретации экспериментальных результатов, хотя и дают непрямые доказательства существования состояния половинного металла.

Поскольку константы магнитной анизотропии для пленок сплавов Гейслера значительно ниже (на 1-2 порядка), чем для простых ферромагнетиков (например Со или Fe [271]), то критический ток, который может приводить к движению доменных стенок в устройствах, использующих переключение спин-поляризованным током (spin transfer torque), будет значительно ниже, чем в простых ферромагнетиках, для которых требуется ток очень высокой плотности.

С другой стороны в других сплавах Гейслера магнитная анизотропия может быть очень большой, и они могут быть использованы как постоянные магниты без использования редкоземельных элементов [272].

До настоящего времени не проведены исследования магнитных переходов (МП) на основе Гейслера для использования качестве сплавов ИХ В источника электромагнитных воли в терагерцевом (ТГц) и дальнем инфракрасном (ДИК) диапазонах. Недавно [273], было показано, что спиновая инжекция в МП вызывает спиновую неравновесность электронов проводимости, что приводит к излучательным электронным переходам между спиновыми подзонами, усиленных s-d- обменным взаимодействием. В связи с этим возникает вопрос - насколько, а это должны бы быть большие эффекты, сплавы Гейслера при использовании их в магнитных переходах могут увеличить интенсивность излучения при протекании через них тока. Микро- и наноструктуры, изготовленные из пленок сплавов Гейслера, могут служить рабочими элементами таких ТМС, ГМР приборов, переключаемых током, поэтому необходимо знать и учитывать магнитное строение, ориентацию этих структур по отношению к кристаллографическим направлениям, а также часто проявляющуюся в таких сплавах одноосную магнитную анизотропию, наложенную кубическую на кристаллографическую симметрию.

Стоит отметить преимущества соединений Гейслера с точки зрения их применения в спинтронике. Во-первых, постоянная кубической решетки соединений

90

Гейслера близка к значениям Si и Ge. В результате облегчается задача соединить сплав Гейслера и полупроводник для инжекции спин-поляризованного электрона в полупроводниковый канал. Во-вторых, многие из половинных ферромагнетиков - соединений Гейслера имеют высокое значение температуры Кюри (намного выше комнатной температуры), что помогает уменьшить термическую деполяризацию спинов при комнатной температуре. Кроме того, E_F и запрещенная зона могут быть легко «настроены» в сплавах Гейслера с помощью соответствующего легирования, что позволяет оптимизировать материал для конкретного применения.

Что касается величины спиновой поляризации, которая экспериментально была достигнута, то при исследовании с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии со спиновым разрешением тонкопленочного образца Co₂MnSi толщиной 30 нм, выращенного на монокристаллической подложке MgO (100), обнаружено большое значение спиновой поляризации при комнатной температуре [274; 275].

Для некоторых сплавов в приборах на их основе было достигнуто значительное увеличение магниторезистивных эффектов, а именно для сплава $Co_2FeGa_{0,5}Ge_{0,5}$ ГМС эффект составил 285 % при 10 К и 82 % при комнатной температуре [276], а для сплава Co_2MnSi эффект туннельного магнитосопротивления ТМС составил 1995 % при 4,2 К и 354 % при комнатной температуре [277].

Для получения и исследования пленок сплавов Гейслера были использованы несколько кобальт-содержащих сплавов Co₂FeAl, Fe₂CoAl, Co₂FeSi, Co₃Si и Co2NiSi.

1.6.2.1. Сплавы Со2FeAl и Со2FeSi

Кобальт-содержащие сплавы Гейслера являются одними из хорошо изученных. Перспективными с точки зрения свойств половинных металлов могут быть пленки кобальт-содержащих сплавов Гейслера. К ним относится, например, Co₂FeAl (CFA) и Co₂FeSi (CFS). Расчетами ab initio было предсказано, что сплавы CFS [278] и CFA [279] могут обладать свойством половинного металла и большими константами анизотропии, более чем на порядок превышающими таковые для Fe [271]. Для CFS характерна решетка L2₁. Также возможно существование и неупорядоченных фаз. Расчеты показывают, что данное вещество является половинным металлом с параметром решетки d = 0,564 нм [280]. Экспериментальные измерения полностью подтверждают рассчитанное значение параметра решетки [281]. Температура Кюри для всех трех возможных решеток составляет 750, 700 и 750 К, соответственно. Экспериментально определенное значение температуры Кюри для Co₂FeSi [282] имеет самое высокое значение $T_C \sim 1000$ К среди всех соединений Гейслера, обладающих свойствами ПМФ, о которых сообщалось до сих пор.

Как было отмечено в работе [283] в настоящее время СFA является одним из наиболее изученных сплавов Гейслера. С его использованием продемонстрировано гигантское магнитосопротивление в магнитных туннельных переходах [283]. Для CFA также характерна решетка L2₁. Также возможно существование и неупорядоченных фаз. Расчеты показывают, что данное вещество является половинным металлом с параметром решетки d = 0,570 нм и температурами Кюри 1050, 840 и 890 К для структур с решетками L2₁, B2 и A2, соответственно [284]. Экспериментально определяемый параметр решетки этого сплава d = 0,573 нм [285]. В обоих случаях параметр решетки практически равен удвоенному значению параметра решетки для Fe d = 0,2866 нм. Такие значения параметров решеток должны обеспечить также и подобие эпитаксиального роста пленок в рассматриваемых случаях.

Широко применяется метод импульсного лазерного испарения, как путем одновременного испарения из трех отдельных однородных по составу мишеней в высоком вакууме, так и испарением одной мишени нужного стехиометрического состава, но в присутствии чистого аргона (около 4×10⁻² мм рт. ст.) для предотвращения переиспарения на подложке. Используются эксимерные ультрафиолетовые лазеры и гармоники твердотельных Nd:YAG лазеров. Пленки выращиваются толщиной от монослойных до 100 нм при температурах 20-600 °C на неориентированных подложках (например, окисленном кремнии), и на монокристаллических (кремний, GaAs (100) [286], MgO (100) и т.д.). Среди используемых подложек также имеется и А-плоскость монокристаллического сапфира Al₂O₃ (11-20) [281]. На ориентированных подложках достигаются свойства, близкие к свойствам объемных сплавов Гейслера. Пленки Co₂FeSi выращивались на различных подложках, таких как Si [287], GaAs [288], MgO [280; 289]. Сообщается о нанесении тонких пленок Co₂FeSi методом магнетронного распыления. Эпитаксиально ориентированный (100) и упорядоченный рост фазы L2₁ наблюдается для пленок, выращенных на подложках MgO (100). (110)-ориентированные пленки получены А-плоскости сапфира Al₂O₃ (11-20). Однако в плоскости пленки

наблюдается несколько эпитаксиальных доменов. Выращенные на ориентированных подложках, например А-плоскости монокристаллического сапфира Al₂O₃(11-20) [281], пленки проявляют свойства близкие к свойствам объемных сплавов Гейслера. Рост пленок Co₂FeAl как потенциального половинного металла и его транспортные свойства рассматривались в различных работах на MgO, в том числе, и с использованием различных подслоев, например, с подслоем хрома [289].

Экспериментально была исследована степень поляризации в Co₂FeSi. Для объемного материала спиновая поляризация составила 48±3 % при T = 1,2 К [326] и 57 ± 1 % при T = 4,2 К [290] и для пленок, выращенных на поверхности MgO (001), при T=4,2 К поляризация составила $49\pm2\%$ [291] и для пленок на поверхности n-Ge(111) при T = 4,2 К поляризация составила 59±2 % [292]. Исследовались температурные пластин сплавов Гейслера Co₂FeSi и Co₂FeAl [293]. зависимости проводимости Найдено, что в этих сплавах наблюдалось уменьшение сопротивления, характерное для металлического типа проводимости. Магнитные туннельные переходы с электродом из сплава Гейслера Co₂FeAl изготавливались путем нанесения пленки с использованием системы распыления на окисленном кремнии в сверхвысоком вакууме с последующей фотолитографией Ar-ионным травлением. Получено И туннельное магнитосопротивление равное 47 % при комнатной температуре для структуры Co₂FeAl/ $Al-O_x/Co(75)Fe(25).$ Состояние Co₂FeAl соответствовало типу A2 [289]. С использованием Co₂FeA1 продемонстрировано гигантское магнитосопротивление в магнитных туннельных переходах [283].

1.6.2.2. Сплавы Fe₂CoAl, Co₂NiSi и Co₃Si

Для экспериментов был выбран также сплав Гейслера Fe₂CoAl (FCA). Теоретическое рассмотрение свойств FCA [294] показывает, что его наиболее стабильной фазой является инверсная структура Гейслера. Реализация структуры B2 маловероятна; следовательно, неупорядоченная форма относится к типу A2. Кроме того, проведенные расчеты показали, что этот сплав не является ПМ [284]. Однако было отмечено, что любые отклонения, например, из-за нестехиометрии, наличия примесей или напряжений в решетке, могут привести к появлению свойств ПМ. FCA является ферромагнетиком и должен иметь параметр решетки d = 0,571 нм и температуру Кюри 790 К. Параметр решетки этого сплав Гейслера d = 0,5732 нм, указанный в работе [295], почти в два раза превышает параметр решетки для железа d = 0,2866 нм. Значение параметра решетки, экспериментально определенное в работе [296], лишь немного выше и составляет $0,5766 \pm 0,005$ нм.

Опубликованные результаты экспериментальных исследований свойств пленок FCA, выращенных на различных подложках, крайне ограничены. На их магнитную структуру сильно влияет часто проявляющаяся в таких сплавах одноосная магнитная анизотропия, которая возникает, несмотря на кубическую кристаллографическую симметрию. Публикации по экспериментальному исследованию свойств пленок Fe₂CoAl крайне ограничены.

Первопринципные расчеты показали, что для Co₂NiSi конфигурация «спин вверх» носит металлический характер, в то время как для конфигурации «спин вниз» вблизи уровня Ферми имеется щель [297]. Показано, что параметр решетки может быть d = 0,557 нм или d = 0,5588 нм. Среди прочих сплавов типа Co₂YSi исследовалась проводимость сплава Co₂NiSi от температуры [298]. О получении и свойствах пленок Co₂NiSi сведений найти не удалось.

Создание и контроль магнитокристаллической анизотропии в объемных и наноструктурированных магнитных материалах остаются постоянной проблемой, и теория функционала плотности помогает экспериментальным исследованиям в разработке новых магнитных материалов с высокой анизотропией. Co₃Si, который кристаллизуется в гексагональной структуре (пространственная группа P63/mmc), является интересным магнитным материалом. Например, наночастицы Co₃Si обладают высокой коэрцитивной силой (17,4 кЭ при 10 К и 4,3 кЭ при 300 К), несмотря на анизотропию в плоскости легкого намагничивания. Высокотемпературная фаза Co₃Si была синтезирована и охарактеризована как имеющая гексагональную структуру с пространственной группой P63/mmc (далее именуемую структурой h-Co₃Si). Основываясь на экспериментальных наблюдениях, эта структура h-Co₃Si стабильна только в узком диапазоне температур от ≈1190 °С до 1200 °С. Фаза наночастиц Со₃Si была получена с использованием неравновесного осаждения кластеров. Сообщалось, что пленки обладают той же кристаллической симметрией, что и h-Co₃Si, но параметры решетки (a = 0,499 нм и c = 0,450 нм намного больше вдоль оси с, чем у объемной фазы

h-Co₃Si (a = 0,498 нм и c = 0,407 нм, что указывает на то, что структура наночастичной фазы, полученной в условиях, далеких от равновесных, отличается от структуры высокотемпературной объемной фазы h-Co₃Si. Использование расчетов по теории функционала плотности теоретически показано что гексагональная структура Co₃Si обладает меньшей энергией в немагнитном состоянии, чем в ферромагнитном состоянии при нулевой температуре. Ферромагнитное состояние гексагональной структуры динамически нестабильно и трансформируется в новую ромбическую структуру, которая обладает наименьшей энергией для Co₃Si.[299; 300]. Были также рассчитаны свойства тонких пленок Co₃Si. Они проявляли ферромагнитные свойства. Но самая тонкая пленка имела самую высокую спиновую поляризацию; на уровне Ферми плотность состояний в канале \uparrow почти ничтожна, а в канале \downarrow плотность состояний очень большая. Установлено, что оптимизированный параметр решетки для объема равен a = 0,4976 нм и c = 0,3979 нм. Об экспериментальном получении и исследовании пленок Co₃Si сведений найти не удалось.

Подложки сапфира R-ориентации Al_2O_3 (-1012) для роста эпитаксиальных пленок сплавов Гейслера ранее не использовались. Однако, они могут представлять интерес, так как свойства многих материалов с кубической решеткой, выращенных на R-плоскости сапфировой подложки, аналогичны выращенным на поверхности MgO (001). Следует заметить, что в эпитаксиальных пленках таких материалов, как W, Mo, Nb, Ta, Fe на R-плоскости сапфира, достигнуты большие остаточные длины свободного пробега электронов [175; 301], что свидетельствует об их высоком совершенстве. Для многих сплавов Гейслера параметр решетки приблизительно равен удвоенному параметру решетки железа. А высококачественные пленки Fe (001) можно получить на R-плоскости сапфира с подслоем Мо или W [302; 303]. Это мотивирует изучение роста эпитаксиальных пленок сплавов Гейслера на R-плоскости сапфировой подложки.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В представленной главе рассмотрены технологические процессы, используемые для получения тонких пленок, а так же при микроструктурировании [175; 304]. Рассмотрены методы исследования структуры объема и поверхности пленочных структур, а также их электронно-транспортных свойств. В тех случаях, когда применяемые методы исследования были модернизированы в рамках настоящей работы, приведено их подробное описание. В остальных случаях приведены только краткие описания со ссылкой на обзорные работы.

2.1. Получение пленок

Схема ростовой установки для эпитаксиального роста пленок показана на Рисунке 2.1. Для получения пленок использовалась цельнометаллическая высоковакуумная камера с ионным и титановым сублимационным насосами и с криопанелью для получения остаточного вакуума лучше 10⁻⁹ мм. рт. ст.. Прогрев обеспечивал нужную чистоту по остаточным Использовался камеры газам. твердотельный лазер на алюминате иттрия (1), работающий в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 15 нс. Также использовался лазер на алюминате иттрия с удвоителем частоты или эксимерный ArF лазер. Длины волн излучения для этих лазеров составляли 0,54 мкм и 193 нм, соответственно. Для фокусировки излучения лазера на поверхности мишени (9) использовалась длиннофокусная линза (6). Средняя мощность излучения и энергии в импульсе измерялась с помощью фотометров (4) и (5). Максимальная плотность мощности в лазерном импульсе могла составлять около 2 ГВт/ см². Под действием лазерных импульсов испаряемое вещество мишени образовывало вдоль нормали к поверхности испаряемой мишени облако светящейся плазмы. Поток испаряемого вещества был направлен в сторону подложки. Средняя скорость осаждения вещества мишени зависела от скорости чередования импульсов, пиковой мощности лазера и применяемых диафрагм. Частота повторения импульсов варьировалась в диапазоне 1-24 Гц. Мощность излучения лазера подбиралась таким образом, чтобы исключить образование капель при испарении мишени, Также для исключения образовании глубоких ямок и борозд на поверхности мишени в результате длительного

воздействия лазерного излучения использовалось вращение мишени (9) со скоростью 10 об/мин.



Рисунок 2.1 – Схема установки для нанесения металлических пленок: 1 - лазер, 2 - отражающая стеклянная пластина, 3 - светофильтр, 4 - измеритель мощности излучения, 5 - фотометр И-М, 6 - фокусирующая линза, 7 - окно, 8 - высоковакуумная камера (P < 10⁻⁹ мм.рт.ст.), 9 - вращающаяся мишень, 10 - нагреваемый столик с образцом, 11 - шторка, 12 - термопара, 13 - электронные пушки, 14 - турбомолекулярный насос, 15 - система напуска молекулярного кислорода.

Нагрев образца осуществлялся подачей регулируемой электрической мощности на обмотки спирали нагревательного элемента столика. Температура столика, на который помещался держатель с образцом, контролировалась термопарой. Температура процессов варьировалась в диапазоне 20-750 °C.

Последовательность операций, проводимых в экспериментах по росту пленок была следующей:

- образец, закрепленный на специальном держателе, помещался в шлюзовую камеру, которая откачивалась цеолитовым насосом до давления около 10⁻³ мм рт. ст.

 после открытия затвора, отделяющего шлюзовую камеру от высоковакуумной камеры, держатель с образцом с помощью штока переносился в высоковакуумную камеру, где его стыковали с установленным на манипуляторе нагревательным столиком (10).
Манипулятор позволял изменять положение образца относительно мишени. - включался нагреватель, и происходил нагрев образца до требуемой температуры, которая контролировалась термопарой (12).

- при закрытой шторке (11) непосредственно перед проведением процесса роста в течение 1 мин проводилось предварительное распыление мишени с целью очистки ее поверхности. Шторка (11) использовалась для предотвращения осаждения вещества на подложку в нежелательном режиме испарения. Температура мишени в процессе испарения не изменялась. Это определялось средней мощностью излучения, составлявшей единицы ватт, хотя плотность мощности излучения в каждом импульсе была большой. Десорбция посторонних примесей с мишени из-за малой длительности импульса лазера таким образом была подавлена, что позволяло сохранить высокую чистоту испаряемого с мишени вещества.

- после охлаждения в высоковакуумной камере образец доставался через шлюзовую камеру. Перед открытием она заполнялась сухим азотом.

Для получения оксидных пленок использовался метод импульсного лазерного реактивного испарения. Для этого был предусмотрен контролируемый напуск особочистого молекулярного кислорода (99,999 %) (15) до уровне 10⁻³ мм. рт. ст. при его прокачке с помощью турбомолекулярного насоса. В результате, на поверхности подложки происходила реакция адсорбированных атомов кислорода с осаждаемыми атомами металла, например Mg, Ni или Fe, с образование пленок оксидов. Кроме этого, в установке имелись два источника с электронно-лучевым испарением из мишеней MgO и Fe (13).

Для контроля структурных характеристик растущих эпитаксиальных пленок в процессе роста в отдельных случаях использовался метод дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

Толщину полученных пленок измеряли с помощью механического профилометра и при электронно-лучевом и термическом испарении было возможно использование кварцевых весов.

В качестве подложек использовались монокристаллический сапфир (R-, А- или Сплоскость) и пластины GaAs (001).

Для лазерного напыления из металлов высокой чистоты (из тугоплавких металлов чистотой 99,99% с RRR не хуже 5000) изготавливались мишени. Используемые мишени

98

сплавов Гейслера были получены из Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Непосредственно перед началом роста эпитаксиальных пленок подложки сапфира последовательно очищалась в растворе азотной кислоты, в деионизованной воде, в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны, снова в деионизованной воде снова с использованием ультразвуковой ванны, а также непосредственно перед напылением проводился отжиг сапфировых монокристаллических подложек в вакууме 10⁻⁹ мм рт. ст. при медленном нагреве подложек до температуры около 750 °C, время термоцикла составляло около 1 часа.

Установка ВУП-5 использовалась для термического напыления пленок алюминия, который использовался в качестве маски в процессах литографии.

2.2. Изготовление структур

Для выращивания пленок, которые затем использовались для структурных и электронно-транспортных исследований, применялись подложки размером 5,5×5 мм². Размер подложки определялся возможностями эксплуатации шлюзовой камеры. Непосредственно в процессе напыления применялась металлическая маска для получения структур в виде мостика размером 0,2×2 мм² с подводящими электродами и контактными площадками, которые использовались для исследования электронно-транспортных свойств.

Для изготовления наноструктур, с шириной элементов более 100 нм, использовались литографические методы. Формирование таких наноструктур состояло из нескольких этапов. Для этого на подложке предварительно изготавливались электрические подводы, контактные площадки и контрольные метки из W или Mo Электрические подводы и контактные площадки были необходимы для хорошего электрического контакта между измерительными приборами и исследуемой структурой, а контрольные метки необходимы для совмещения при последующих литографических операциях [305; 306].

Для этого на центрифуге, вращавшейся со скоростью 3000-6000 об/мин, на пластину наносили светочувствительный резист BPRS Olin Hunt Positive PhotoResist. Толщина резиста составляла около 1,3 микрона. После этого проводили сушку на

воздухе в течение 10 минут. Далее образец с нанесенным резистом в течение 7 мин отжигался при температуре 110 °C. Пластина с нанесенным резистом после охлаждения засвечивалась в течении 5-10 секунд через фотошаблон ультрафиолетом С интенсивностью 20 мВт/см². Далее образец погружался на 1 мин в ванну с проявителем (Microposit Developer-вода 1:1). Остатки резиста в образовавшихся после вскрытия окнах удалялись травлением в кислородной плазме непосредственно перед загрузкой образца в камеру. После нанесения в вакууме с помощью ИЛО слоя Мо или W проводилась процедура lift-off (так называемая «взрывная литография»). Для этого пластина помещалась в ванну с подогретым примерно до 40 °C ацетоном для удаления резиста. На финальной стадии образец промывался в деионизованной воде. В результате на подложке формировались контактные площадки, электрические подводы и специальные отметки для совмещения. Использовалась стандартная геометрия разводки контактных площадок, в которой на образце размером 5,5×5 мм² содержится 10 контактных площадок.

В случае использования подложек GaAs его поверхность обрабатывалась при давлении 10^{-3} - 10^{-4} мм рт. ст. в кислородной или водородной плазме. Проводилась десорбции окисла, контролируемая методом ДБЭ, для чего образец нагревался в высоком вакууме до необходимой температуры. Далее при оптимальных температурах роста выращивался буферный слой GaAs толщиной 300 нм и формировался защитный слой As₂ толщиной 100 нм. Непосредственно перед проведением эпитаксиального роста пленок на поверхности GaAs защитный слой As₂ удалялся при температурах около 450 °C.

После создания контактных площадок методом ИЛО в сверхвысоком вакууме выращивались эпитаксиальные пленки металлов. Для получения микро- и наноструктур, используемых для электронно-транспортных измерений, электронный резист на основе полиметилметакрилата (РММА-950) наносили на пластину с уже сформированными контактными площадками на центрифуге (3000 оборотов в минуту). Затем были проведены стандартные процедуры сушки и отжига в печи в течение 30 минут при температуре 170 °C. После отжига пластину засвечивали электронным лучом. Для электронно-лучевой литографии использовали сканирующий электронный микроскоп JSM 840A. В этом случае внутренняя развертка электронного луча была отключена, а перемещением луча управлял компьютер. Для электронной литографии использовалось

100

программное обеспечение PROXY, разработанное в ИПТМ РАН. После воздействия электронным пучком (25 кВ, 30 мкА) резист проявлялся в растворе MIBK:IPA = 1:5. Затем наносился слой Al толщиной 100 нм, и с помощью операции «взрывной литографии» в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны на поверхности пленки тугоплавкого металла оставалась необходимая структура из алюминиевой пленки требуемой геометрии, которая служила маской для последующего ионного травления. Нанесение алюминиевых пленок осуществлялось путем термического испарения алюминия в вакууме с использованием установки ВУП-5. Остаточный вакуум составлял 10⁻⁵ мм рт.ст. Использовались вольфрамовые испарители, через которые пропускался ток 10-60 А. Толщину пленки контролировали с помощью калиброванного кварцевого толщиномера.

Травление металлических пленок проводилось через алюминиевую маску с использованием ионов Ar+ с энергией 500 эВ и плотностью тока 1 мкA/см², полученных в источнике ионов типа Кауфмана. Во время травления в камеру добавляли молекулярный кислород до уровня 10⁻⁵ мм рт. ст. Скорость травления алюминиевой маски была в 2-3 раза меньше скорости травления тугоплавких металлов.



Рисунок 2.2 – Примеры изготовленных наноструктур.

После завершения ионного травления Al маску растворяли в 1%-ном растворе КОН и полученную структуру использовали для электрических измерений. Предварительно было установлено, что обработка пленок и наноструктур из тугоплавких (Mo, W, Nb), ферромагнитных (Fe, Ni) и полуметаллов (Fe₃O₄, сплавы Гейслера) в 1%-ном растворе КОН не изменяет их свойств. На рисунке 2.2 показаны

примеры наноструктур в виде мостика и креста, полученных таким образом. Ширина линии в полученных наноструктурах - 200 нм.

Как вариант, в некоторых случаях использовались другие последовательности проводимых операций. Например, формирование с помощью фотолитографии Al маски над будущими контактными площадками, затем формирование с помощью электроннолучевой литографии Al маски непосредственно над требуемой наноструктурой и ионное травление целиком всей структуры вместе с контактными площадками. Либо использовался вариант с созданием Al маски целиком с помощью электронно-лучевой литографии с последующим травлением. Данные методы были необходимы в случае использования пленок большой толщины для предотвращения неконтролируемого стравливания контактных площадок при ионном травлении.

Также была использована методика изготовления образцов без использования литографских методов. На полученную эпитаксиальную пленку из металла (Mo, Ni, Fe) толщиной 5-10 нм и шириной 1 мм, не нарушая вакуума, с использованием реактивного лазерного испарения мишени (Ni, Mg) в атмосфере кислорода при давлении $1,2 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. или электронно-лучевого испарения мишени из MgO осаждался слой туннельного диэлектрика NiO (MgO) толщиной 2-7 нм. Температура во время осаждения поддерживалась в разных случаях от 20 до 450 °C. Для процесса осаждения при комнатной температуре образец предварительно нагревали до температуры 270 °C в течение 30 мин с последующим охлаждением.



После этого металлическая маска заменялась на другую, и, с помощью электронно-лучевого испарения, наносился слой изолирующего диэлектрика MgO толщиной 5-10 нм. Образец предварительно прогревали при температуре 270 °C в течение 30 мин с последующим охлаждением, если это было необходимо. В результате

на слое диэлектрика MgO оставались окна в виде квадрата размером 25×25 или 100×100 мкм², как показано на Рисунке 2.3. Такой метод применялся из-за неправильных вольтамперных зависимостей, обнаруженных при использовании простейшей геометрии в виде двух перпендикулярно пересекающихся металлических электродов, разделенных слоем диэлектрика NiO, которые будут рассмотрены в Главе 4.

После изготовления образцов проводились электрические измерения четырехзондовым методом.

2.3. Методы исследования электронно-транспортных свойств

Для электрических измерений использовались как выращенные непосредственно в процессе лазерного испарения через маску структуры в виде мостика, так и специально сформированные с помощью литографии и травления наноструктуры.

Электрическое сопротивление полученных образцов измерялось с помощью специальной помещавшейся В транспортировочный вставки, сосуд Дьюара. Исследуемый образец закрепляли на держателе в специальной вставке, состоявшей из тонкостенной трубки, минимизировавшей теплоподвод, вакуумного электрического разъема для предотвращения утечки гелия в атмосферу и коммутационной матрицы, необходимой ДЛЯ выбора И настройки параметров требуемой конфигурации подключения 8 или 10 контактов из бериллиевой бронзы.

Для измерений использовался четырехточечный метод, исключающий влияние сопротивлений подводящих проводов и контактов. Для измерения температурных зависимостей сопротивления полученных пленок использовалась установка С постоянным программируемым током, которая поддерживала постоянную мощность резистивных потерь на образце менее 1 мкВт. Чтобы определить сопротивление образца, рассчитывалась разница в измеренных напряжениях для противоположных направлений тока на образце. Напряжение, считанное с потенциальных электродов образца, после усиления вводилось в персональный компьютер. Температура образца контролировалась с помощью кремний-германиевого датчика KG54M-31 с относительной точностью более 0,5 %. Таблица калибровки датчика температуры была введена в компьютер, где пересчитывалось в температуру. Точность измерения измеренное сопротивление температуры в среднем составляла около 1 %. Для измерения также использовался

четырехточечный метод, который исключал сопротивление подводящих проводов и контактов. Значение тока на термометре было установлено таким образом, чтобы мощность, выделяемая термометром, равнялась 2 МВт. Относительная точность измерения в диапазоне 0-10 В составляла 10⁻⁶. Чтобы компенсировать постоянную составляющую, в каждом цикле измерения менялся знак тока, подаваемого на термометр, а напряжение определялось как половина разницы в значениях, измеренных в двух последовательных циклах.

Охлаждение образца происходило по мере его постепенного погружения в транспортный сосуд Дюара. При этом каждые две секунды напряжение на образце, пропорциональное его сопротивлению, и показания термометра записывались в память компьютера. Полученные результаты сохранялись в памяти компьютера для дальнейшей обработки.

Толщину полученных образцов измеряли с помощью механического профилометра Talystep. Ширину и длину структуры определяли с помощью микроскопа. Данные параметры не менялись от образца к образцу, поскольку использовалась одна и та же маска. Удельное сопротивление пленки рассчитывалось по формуле:

 $\rho = Rhd/l$

(2.1),

где *h*, *l*, *d* - толщина, длина и ширина пленки, соответственно,

R - измеренное сопротивление.

ВАХ изготовленных наноструктур были измерены на той же установке четырехточечным методом при постоянном токе. Использовалась стандартная методика, включающая узкополосный усилитель и синхронный детектор с подачей от генератора на токовые электроды образца, соединенные последовательно с постоянным балластным сопротивлением 100 Ком, синусоидального переменного напряжения частотой 30 Гц при значении тока 1-3 мкА. После детектирования и усиления сигнал вводился в персональный компьютер

Для измерения магнитосопротивления образцов в полях до 7 кЭ использовался, в том числе криостат на жидком гелии (He4) с внешними контролируемо вращающимися вокруг образца катушками Гельмгольца. Магнитное поле измерялось датчиком Холла, установленным на вставке рядом с образцом.

2.4. Методы исследования структуры пленок

Для исследования объемной и поверхностной структуры пленок тугоплавких металлов были использованы стандартные методы:

- дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ),

- рентгеновской дифракции высокого разрешения (РД),

- сканирующей электронной микроскопии (СЭМ),

- просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ),

- атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии (ACM+MCM) для исследования морфологии поверхности пленок.

Одним из важнейших методов изучения структуры периодических систем, таких как кристаллическое твердое тело или его поверхность, является дифракционный метод [307] (для изучения могут быть использованы рентгеновские лучи и электроны). Используя дифракционные методы, довольно легко можно получить информацию о трансляционной симметрии системы в виде «обратной решетки». Дифракция в объеме твердого тела приводит к образованию набора дифрагированных лучей, которые легко интерпретируются на основе законов сохранения энергии и импульса с добавлением вектора обратной решетки.

Дифрагированные лучи характеризуются точками обратной решетки (*hkl*); по их положению в пространстве легко сделать вывод о форме обратной решетки и, следовательно, используя обратное преобразование, о реальной решетке. Расчет межплоскостных расстояний *d_{hkl}* выполняется в соответствии с законом Вульфа-Брэгга:

 $d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{2.2},$

г $\partial e \theta$ - угол, под которым излучение с длиной волны λ падает на кристалл.

Для процессов дифракции, происходящих только на поверхности, ситуация аналогична описанной, за исключением того, что система является двумернопериодической и сохраняется только составляющая волнового вектора, параллельная поверхности, с добавлением вектора обратной решетки. В двумерном случае условия для формирования дифрагированных лучей значительно смягчены: если в трехмерном случае небольшие изменения величины или направления вектора k обычно приводят к потере многих лучей и появлению новых, то для поверхности такие изменения просто вызывают небольшое смещение дифрагированных лучей.

Диапазон энергий ДБЭ составляет 30-100 кэВ. В этом случае средняя длина свободного пробега электрона относительно неупругого рассеяния достаточно велика ~10-100 нм. Поверхностная чувствительность достигается только при использовании электронных пучков, падающих на поверхность под скользящими углами $\theta < 5^{\circ}$. В этом случае глубина анализа равна $l = l_{in}sin\theta$, где l_{in} - средняя длина свободного пробега электрона в веществе при неупругом рассеянии. Естественно, что при такой геометрии сфера Эвальда очень велика по отношению к расстоянию между рефлексами обратной решетки и пересекает эти рефлексы под углами скольжения. По этой причине ДБЭ изображения высококачественных поверхностей являются «полосчатыми», а каждая точка обратной решетки является не отдельной точкой, а выглядит как дифракционная полоса. Такая дифракция в виде вытянутых полосчатых рефлексов характерна именно для двумерной дифракции и проявляется для атомарно гладких пленок. Картина ДБЭ от поликристаллической пленки проявляется в виде колец, а аморфные пленки образуют ореол. Метод ДБЭ является очень чувствительным к неровностям поверхности, поскольку маленький угол падения электронов приводит к тому, что электроны рассеиваются только на нескольких монослоях вблизи поверхности. Увеличение шероховатости поверхности пленок приведет к появлению точечных рефлексов, и дифракционная картина будет соответствовать дифракции на просвет.

Для анализа структуры пленок широко используется метод рентгеновской дифрактометрии, при котором происходит регистрация дифракционной рентгеновской картины с помощью счетчиков рентгеновского излучения, и данные обрабатываются с помощью компьютера [308]. Для рентгеновских дифрактометрических измерений использовался дифрактометр, работающий по трехкристалльной схеме с фокусировкой по Брэггу - Брентано, когда источник и детектор излучения расположены на одной окружности, а образец - в ее центре. Для уменьшения пространственной расходимости и отсечки β-линии излучения медного источника рентгеновских лучей использовался германиевый кристалл-монохроматор. Излучение, дифрагированное на образце, попадает на кристалл-анализатор, а затем на детектор. Все детали, определяющие геометрию съемки, устанавливаются на специальном гониометрическом устройстве. Съемка рентгенограмм проводится по точкам в автоматическом режиме, который обеспечивает смещение счетчика и образца на определенный угловой интервал и регистрацию сигнала в зависимости от угла поворота. В проводимых измерениях использовалась съемка с шагом 0,02°. В некоторых случаях использовалась пятикристальная схема измерения, в которой использовалась только линия источника рентгеновского излучения CuKα₁.



Рисунок 2.4 – Схема съемки с использованием рентгеновского дифрактометра. Излучение СиКα падает на поверхность образца под углом *θ*, детектор расположен под углом 2*θ* относительно падающего излучения. Образец может быть наклонен под углом *ψ*, а также вращаться вокруг нормали на угол *φ*.

В рентгеновской дифрактометрии, в дополнение к стандартной регистрации дифракционного спектра θ -2 θ существуют возможности для вращения образцов вокруг дополнительных осей (Рисунок 2.4). Такие возможности дифрактометра необходимы, прежде всего, для изучения монокристаллических образцов при их юстировке, съемке кривых качания (ω -скан) при анализе симметричных пиков пленок, например, для определения размеров блоков монокристаллической пленки. При анализе несимметричных пиков также используется сканирование по углу φ (φ -скан), например, для анализа разориентации монокристаллических блоков в плоскости пленки.

наблюдения дифракционных картин, Для непосредственно связанных с кристаллической структурой объекта, современные электронные микроскопы обеспечивают достаточное высокое разрешение. Основным условием формирования прямого изображения кристаллической структуры является прохождение двух или более сильных отражений Вульфа-Брэгга через апертурную диафрагму объектива с высоким разрешением, которые затем интерферируют в плоскости микроскопического изображения. Для ПЭМ использовался микроскоп Philips CM200 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Для получения реальных изображений поверхности пленок одним из наиболее современных методов является метод АСМ [309]. Для исследований применялись атомно-силовые микроскопы SPM P4-NT-MDT и P47-NTMDT «Solver». Данные ACM для регистрации отклонений сверхточного гибкого зонда (кантилевера) используют оптическую схему, что позволяет регистрировать его субангстремные отклонения. Используется кантилевер с радиусом кривизны от 10 до 50 нм для минимизации площади взаимодействия между наконечником и образцом. Игла кантилевера конце гибкой балки расположена на свободном известной жесткости. Сила взаимодействия определяется ее отклонением, когда игла входит в контакт с или необходимым поддержания поверхностью образца, для заданной силы взаимодействия напряжением обратной связи. Характер взаимодействия определяется свойствами самого зонда-кантилевера.



Рисунок 2.5 – Схема АСМ литографа на базе атомно-силового микроскопа SPM P4-MT-MDT. 1 - источник лазерного излучения; 2- 4-х секционный фотоприемник, соединенный с обратной связью по Z; 3- проводящий кантилевер, соединенный с конвертером тока 6 и измерителем тока I; 4 - подложка с пленкой, подсоединенная к источнику напряжения V;

5 - пьезокерамика с управлением по Х, Ү, Ζ; 7 - управляющий процессор.
Также SPM P4-MT-MDT был дополнен возможностями для подачи импульсного или постоянного потенциала на подложку в пределах ±13 В и измерения тока [306]. Программа позволяла проводить сканирование подложки по заранее выбранной траектории для проведения процессов ACM литографии с заданием времени выдержки в каждой точке, высоты поднятия зонда-кантилевера и т.д. Схема установки приведена на Рисунке 2.5.

Положение кантилевера изменялось в процессе сканирования с помощью схемы В оптического позиционирования И регистрации. этой конструкции луч полупроводникового лазера фокусируется на наконечнике кантилевера, поверхность которого покрыта материалом с высокой отражающей способностью, таким как В алюминиевая пленка. качестве регистрирующего элемента используется четырехсекционный фотодиод, разностные сигналы которого могут быть использованы для регистрации как изменений наклона балки кантилевера, так и ее осевых изгибов.

На Рисунке 2.5 также схематично показаны компоненты, присущие АСМ. Источником излучения является полупроводниковый лазер 1 с длиной волны излучения 650 нм и мощностью 0,7-4 МВт, луч которого фокусируется на зеркальной поверхности кантилевера 3 в области острия. Отраженный от кантилевера свет попадает на 2, четырехсекционный фотодиод по разностным сигналам которого могут регистрироваться как изменения наклона кантилевера (нормальное смещение), так и осевые изгибы (боковые усилия). Усиленный разностный сигнал позволяет определить угловое отклонение кантилевера с точностью до 0,1", обеспечивая разрешение 0,1 нм. Сканер 5: его вертикальное перемещение вдоль оси Z управляется с помощью обратной связи, а его перемещение в плоскости определяет область сканирования. Управляющий процессор 7 выполняет ввод/вывод информации.

При приближении иглы к образцу происходит обменное взаимодействие, приводящее к их взаимному притяжению. Потенциал этого взаимодействия между отдельными атомами пропорционален 1/R⁶, если пренебречь задержкой. Кантилевер начинает чувствовать притяжение на расстоянии порядка десятков ангстрем. Сканируя поверхность и сохраняя силу притяжения постоянной, можно получить информацию о рельефе поверхности. Этот режим работы атомно-силового микроскопа называется бесконтактным. Поскольку для силы притяжения в воздухе или вакууме существует два устойчивых положения равновесия, отличающихся знаком производной, бесконтактный режим во время сканирования нестабилен, что приводит к частым сбоям в работе.

Электронные оболочки атомов зонда и образца, расположенные на их поверхностях, начинают перекрываться на расстояниях порядка нескольких ангстрем. Знак производной меняется в зависимости от силы взаимодействия и расстояния, что приводит к отталкиванию зонда. Такой режим работы атомно-силового микроскопа называется контактным.



Рисунок 2.6 – Построение двумерной корреляционной функции.

Для изучения морфологии поверхности выращенных пленок использовалась атомно-силовая микроскопия ex situ. Двумерная автокорреляционная функция была использована для количественной оценки свойств поверхности выращенных пленок:

$$A(x,y) = \langle h(x+x',y+y') \times h(x',y') \rangle$$
(2.4),

где х, у - координаты поверхности,

 $h(x,y) = z(x,y,) - \langle z(x,y,) \rangle$, где z(x,y) равно величине шероховатости в точке поверхности, экспериментально измеренной с помощью ACM, а скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по поверхности пленки. Среднеквадратичное значение амплитуды шероховатости поверхности пленки W^2 равно значению автокорреляционной функции в нулевом положении A(0,0).

С целью расчета характеристик поверхности, таких как шероховатость, корреляционная длина, а также спектр плотности флуктуаций из полученных из эксперимента зависимостей z(x,y), использовались как встроенные в микроскоп, так и специальные программы. В результате Фурье-преобразования получается квадрат модуля Фурье-образа h(x,y) и представляет собой СПФ профиля поверхности пленки, с помощью которого можно проанализировать как крупно-, так и мелкомасштабные особенности исследуемого профиля поверхности.

При расчете корреляционных функций к реальному изображению поверхности образца (на Рисунке 2.6 квадрат в центре выделен красным) добавлены еще восемь таких же изображений. После этого на исходное изображение накладывается смещение от исходного положения по координатам х и у (смещение показано стрелкой и выделено синим цветом), и происходит вычисление произведения значений координат z в каждой точке. После усреднения по всем координатам и принятия центра исходного изображения за начало координат получается двумерная корреляционная функция поверхности исходного изображения.



Рисунок 2.7 – АСМ изображение поверхности выращенной при 730 °С пленки Mo/Nb, (а), соответствующая двумерная автокорреляционная функция (б) и корреляционные функции вдоль главных осей анизотропии (в).

Средний одномерный размер поверхностных особенностей пленки можно вычислить из двумерных корреляционных функций. Он может быть анизотропным в общем случае. АСМ изображение поверхности выращенной при 730 °С пленки Mo/Nb показано на Рисунке 2.7а. На Рисунках 2.76 и 2.7в приведены двумерная корреляционная функция и одномерные корреляционные функции пленки вдоль двух осей анизотропии.

На Рисунке 2.8 показана схема магнитного микроскопа с внешним управляемым магнитным полем. Использовалась специально разработанная насадка, которая позволяла с помощью магнитомягкого сердечника подводить непосредственно к образцу магнитное поле величиной от +2 кЭ до -2 кЭ, создаваемое электромагнитом. Специальная, встроенная в АСМ программа управляла разверткой магнитного поля на образце. Также непосредственно от АСМ была предусмотрена возможность

пропускания через исследуемую структуру как постоянного, так и импульсного тока для измерения электрических и магнитотранспортных характеристик образца [310].



Рисунок 2.8 – Схема магнитной приставки к АСМ

Р47-NTMDT «Solver» мог также работать в режиме MCM. В качестве MCM зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы с нанесенным на их поверхность ферромагнитными материалами Fe, Ni, Co, SmCo или пермаллоем. Меняя состав и толщину покрытия, удалось повысить чувствительность и разрешение зондов.

Программа OOMMF² использовалась для проведения микромагнитных расчетов и позволяла рассчитывать магнитное строение микроструктур различной формы. На конечном этапе проводилось сравнение экспериментального MCM изображения с расчетным.

Таким образом, экспериментальная установка, использующая метод ИЛО для выращивания эпитаксиальных пленок, позволяла проводить рост пленок в сверхвысоком вакууме при температурах 20-750 °C. Для исследования объемной структуры выращенных пленок использовались методы рентгеновской и электронной дифракции, а также электронной микроскопии высокого разрешения. Структура

² http://math.nist.gov/oommf/

поверхности пленок контролировалась методами ДБЭ на отражение и ACM. ACM измерения позволяли получать не только изображение поверхности пленок, но и проводить количественный анализ с вычислением средней шероховатости и корреляционной длины или в более общем виде корреляционной функции. Оже-профилирование использовалось для контроля границы раздела в двухслойных пленках. Для создания структур малых размеров применены современные технологии: фотолитография, электронно-лучевая литография, ионное травление. Транспортные свойства пленок и наноструктур исследовались в транспортном сосуде Дьюара четырехточечным методом на постоянном или переменном токе.

2.5. Зондовая литография

Дальнейшее уменьшение поперечных размеров наноструктуры (до 10 нм) может быть достигнуто методом зондовой литографии с использованием метода ACM. Он основан на локальном окислении [311; 312], которое возникает вблизи зонда и активируется электрическим потенциалом проводящего кантилевера ACM.

Возможность уменьшения поперечного размера продемонстрирована на Рисунке 2.9 для пленки Ni толщиной 5 нм, выращенной при температуре 20 °C. Никелевая полоска шириной 40 нм (темное поле) окружена оксидом (светлое поле), образованным с использованием процедуры локального окисления, обеспечиваемой проводящим зондом ACM.



Рисунок 2.9 – АСМ изображение тонкой пленки Ni, локально окисленной с помощью зондовой литографии. Яркая часть изображения - оксид, темные части, образующие длинную перемычку, и электроды - пленка Ni.

Схема зондовой литографии была представлена на Рисунке 2.5. Проводящий кантилевер (3) подводится к центральной части чипа (4) сканером образцов (5), используя сигнал от четырехсекционного диода (2), получаемый отраженным лазерным лучом (1). После получения топографического изображения кантилевер перемещается

по поверхности образца вдоль определенных линий, формируя желаемое литографское изображение. Напряжение питания от (V) через коммутирующую матрицу подается к одному (или нескольким) выводам чипа и начинается процесс литографии. Устройство подачи газа поддерживает оптимальные условия окружающей среды (влажность) в непосредственной близости от чипа. После завершения процесса литографии измерение вольт-амперных зависимостей металлической наноструктуры в чипе используется для определения характеристик.

Рисунок 2.10 – Оксид металла (светлое поле) образует металлическую наноточку (в центре) и управляющие электроды; используется шкала 10 нм для х и у и шкала 1 нм для z.



Эта процедура также может быть применена для изготовления структуры в виде наноточки и управляющих электродов (Рисунок 2.10), где оксид металла (светлое поле) формирует металлическую точку размером около 10 нм и управляющие электроды [306]. Описанная процедура, включающая зондовую литографию для локального окисления, позволяет изготавливать металлические наноэлектроды, точки и провода с поперечным разрешением до 10 нм. Однако, толщины пленок ограничены и должны быть менее 5 нм, а металлы, входящие в состав пленки, должны образовывать высококачественный оксид.

Альтернативным подходом к зондовой литографии может быть создание оксидной маски на поверхности металлической пленки с последующим химическим травлением. Такой подход был применен к получению структур из Nb [313]. Для селективного травления ниобия было использовано анодное растворение, т.к. оксид ниобия является химически стойким материалом и хорошим диэлектриком. Локальное окисление поверхности пленок Nb проводили с использованием проводящего зонда, в качестве которого использовался кремниевый кантилевер CSC-12, при относительной

влажности воздуха 60 % и положительном потенциале в 4-10 В на образце. Время экспонирования составляло 0,1-0,5 с.



Рисунок 2.11 – (а) АСМ изображение участка пленки Nb после проведенного окисления; (б) профиль поверхности по линии «аb».

Перед началом экспериментов по литографии была изучена зависимость скорости растворения монокристаллического Nb от величины положительного потенциала на металле и найдены условия анодного растворения, при которых скорость травления Nb значительно превышает скорость травления оксида. Было обнаружено, что, при увеличении потенциала с 0 до 1,2 B, скорость растворения резко возрастала примерно до 300-350 нм/мин, достигая максимальных значений. В этих условиях скорость растворения оксидной пленки оставалась практически неизменной и составляла приблизительно 0,5 нм/мин, что сопоставимо со скоростью растворения Nb без приложения потенциала. Также было показано, что Nb на участках, не покрытых оксидом, начинал растворяться почти сразу после включения разности потенциалов, в то время как металл на участках, покрытых оксидом, начинал растворяться только после длительного периода времени, необходимого для растворения оксида.

Таким образом, было показано, что, при анодном растворении Nb в водном растворе фторида аммония при разности потенциалов 1-1,2 В, структура в виде рисунка





Рисунок 2.12 – (а) АСМ изображение участка пленки Nb после электрохимического травления через маску из тонкого оксидного слоя; (б) профиль поверхности по линии «ab».

Возможности метода для формирования наноразмерных структур из монокристаллической пленки Nb были проверены экспериментально. Для этого на поверхности эпитаксиальной пленки Nb толщиной 50 нм были сформированы тестовые структуры из тонкого оксида Nb в виде набора упорядоченных отдельных островков и

линий путем локального окисления с использованием проводящего зонда ACM микроскопа. ACM изображение участка пленки Nb после формирования тонкой оксидной маски с помощью проводящего зонда и профиль поверхности по линии «ab» показаны на Рисунках 2.11а и 2.116. Латеральные размеры окисленных участков составляли 30-150 нм в зависимости от приложенной разности потенциалов и времени воздействия, а толщина оксида находилась в пределах 1-4 нм. После зондовой литографии образец подвергался электрохимической обработке в растворе фторида аммония в течение 50 секунд при напряжении 1 В. Последующее исследование методом ACM показало, что пленка Nb на неэкспонированных участках была полностью

удалена, в то время как металл на покрытых оксидом участках остался. АСМ изображение участка пленки Nb после электрохимического травления через маску из тонкого оксидного слоя и профиль поверхности вдоль линии «ab» показаны на Рисунках 2.12а и 2.126. Аналогичным образом из пленки Nb могут быть сформированы отдельно расположенные металлические дорожки.

Полученные результаты показывают, что введение дополнительной электрохимической обработки значительно расширяет возможности зондовой нанолитографии на пленках Nb. Это касается как возможности использования относительно толстых металлических пленок, так и возможности формирования отдельно расположенных нанообъектов, что невозможно при классической технике локального окисления металла по всей толщине.

Следует отметить, что, по-видимому, аналогичный процесс селективного травления может быть применен и к другим металлам, таким как тантал и титан, которые имеют химически и электрически прочный оксид.

ГЛАВА 3. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Эпитаксиальные пленки Мо и Nb

Пленки тугоплавких металлов выращивались на R-плоскости сапфира [175; 301; 304; 306; 312; 314-316]. Параметром, характеризующим минимальное интегральное количество дефектов в выращиваемых пленках, служит параметр RRR. Для определения необходимых закономерностей получения высококачественных эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов, имеющих малое количество дефектов и максимальные длины свободного пробега электронов, а также при исследовании их транспортных свойств, измерялись температурные зависимости сопротивления пленочных структур, выращенных через маску размером 0,2×2 мм². Измерения проводились при охлаждении в транспортном сосуде Дьюара от комнатной до температуры жидкого гелия 4,2 К.



Рисунок 3.1 – Удельное сопротивления пленок Мо от температуры: а) толщина 100 (1), 61 (2), 43 (3) и 15 (4) нм. Температура роста 750 °C; б) выращенные при температура роста 370 (1), 750 (2), 250 (3) и 20 (4) °C на отожженной подложке и при 20 °C (5) на

неотожженной подложке. Толщина пленок 70 нм.

На Рисунке 3.1а приведены зависимости удельного сопротивления пленок Мо с толщинами 100, 61, 43 и 15 нм от температуры измерения. А на Рисунке 3.1б показаны зависимости удельного сопротивления от температуры измерения пленок Мо толщиной 70 нм, выращенных при температурах 750, 370, 250 и 20 °C на предварительно отожженной при 750 °C подложке. Для сравнения приведена также зависимость от

температуры измерения удельного сопротивления пленки Мо, выращенной при 20 °С на неотожженной подложке.

В области температур 60-300 К температурные зависимости на Рисунке 3.1а имеют квазилинейный участок характерный для зависимости Блоха-Грюнайзена, при температурах менее 10 К температурные зависимости приближаются к остаточному сопротивлению. В области промежуточных температур в интервале 10-25 К наблюдается степенная зависимость, которую можно описать суммой степенных зависимостей *a_nTⁿ*. Вклад членов со степенями 2, 3 и 5 должен быть определяющим. Температурную зависимость можно также аппроксимировать степенной зависимостью $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$, где ρ_0 - остаточное сопротивление. Для пленок, выращенных при T = 750 °C, значение «*n*» равно 3,2 и постепенно увеличивается до 4 с понижением температуры до 20 °C. Для пленок, выращенных при комнатной температуре на равен 4,5 [175]. Для неотожженных подложках, параметр «*n*» массивных монокристаллов Мо и W ранее было показано [317], что член со степенью n=3, ответственный за так называемое s-d рассеяние, не наблюдается, если длина свободного пробега электронов много меньше, чем размеры монокристалла (т.е. отсутствует размерный эффект). Зависимость $\rho(T)$ хорошо описывается суммой электронэлектронного и электрон-фононного рассеяния. В монокристаллических образцах вольфрама, если длина свободного пробега становится больше, чем их размеры, появляется дополнительный член, связанный с рассеянием на поверхности [318]. Были предложены различные механизмы для учета рассеяния на поверхности, которые могут приводить к появлению членов со степенью n = 3 и даже с дробной степенью n = 7/3[318; 319].

Для высококачественных эпитаксиальных пленок, выращенных при более высоких температурах и имеющих длину свободного пробега электронов, значительно превышающую толщину пленок, показатель степени приближается к 3 в соответствии с преобладающим вкладом рассеяния на поверхности [175]. При уменьшении температуры до 20 °C показатель степени увеличивается в соответствии с уменьшением длины свободного пробега электронов и приближается к значению n = 5, которое соответствует преобладанию электрон-фононного рассеяния длина свободного пробега становится одного пробега становится одного порядка или меньше толщины пленок.



Рисунок 3.2 – Зависимости RRR пленок Nb (60 нм) и Мо (70 нм) от температуры подложки.

На основании полученных температурных зависимостей сопротивлений пленок Мо и Nb проводились вычисления величины отношений сопротивлений этих пленок и, таким образом, были построены зависимости RRR от температуры получения и толщины таких пленок.

На Рисунке 3.2 показана зависимость RRR пленок Мо от температуры роста на предварительно отожженных подложках [175]. Толщина всех пленок составляла 70 нм. Как видно из графика при низких температурах роста параметр RRR слабо зависит от температуры. Далее в определенном температурном интервале, составляющем 200-400 °C для Мо, происходит резкое возрастание значений RRR в несколько раз, соответствующее улучшению объемной структуры выращиваемых пленок. При дальнейшем увеличении температуры роста происходит насыщение и даже некоторое уменьшение значений RRR в соответствии с преобладанием рассеяния электронов проводимости на поверхностях пленки, которое ограничивает дальнейший рост RRR. RRR пленок, выращенных при комнатной температуре на неотожженных подложках, в 3-4 раза хуже, чем для пленок, выращенных при высоких температурах.

На том же Рисунке 3.2 показаны также зависимости RRR пленок Nb толщиной 60 нм, полученных на предварительно отожженных подложках, от температуры роста (при скоростях роста 3-6 нм/мин). Полученные зависимости аналогичны температурному поведению пленок Мо. При низких температурах роста параметр RRR пленок Nb слабо зависит от температуры. Далее в определенном температурном интервале, составляющем 300-600 °C, аналогично пленкам Мо, происходит резкое возрастание значений RRR в несколько раз, также соответствующее улучшению объемной

находится в пределах 2-2,8, что не соответствует зависимости Блоха-Грюнайзена.

Для пленок Nb различной толщины, выращенных при 750 °C, величина «n»

структуры выращиваемых пленок. Подобные резкие изменения в объемной структуре были найдены ранее в работе [118] для пленок ниобия, выращенных на А-плоскости сапфира электронно-лучевым испарением при температурах выше 250 °C.

Для сравнения, на Рисунке 3.3а черными кружками отмечены данные по RRR пленок Nb из Таблицы 1.4 в зависимости от их толщины. На том же рисунке крестиками показаны значения, полученные в результате настоящей работы. Из рисунка видно, что за небольшим исключением [119; 135], значения RRR для соответствующих толщин по результатам других работ намного хуже. Безусловно, для достаточно толстых пленок Nb получены весьма большие значения RRR, достигающие для рекордных образцов величины 500 и более. Однако сравнивать абсолютные значения неверно, поскольку для монокристаллов величины RRR могут достигать десятков тысяч.



Рисунок 3.3 – RRR пленок Nb (a) и удельный коэффициент RRR/h (б) от толщины пленок по данным Таблицы 1.4 (черные кружки) и полученные в настоящей работе (кресты).

Для удобства анализа и сравнения качества полученных в различных работах пленок Nb, приведенные на Рисунке 3.3а данные были перестроены в координатах *RRR/h*, где h – толщина пленок, и показаны на Рисунке 3.36. Согласно Рисунку 3.3, как RRR пленок Nb, полученных в результате данной работы, так и коэффициент *RRR/h*, для соответствующих толщин выше, чем практически все известные по литературным данные. Анализ рекордных значений RRR для пленок Nb и возможных причин этого будут рассмотрены в Разделе 3.1.3.

3.1.1. Исследование структуры эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов

С помощью Оже анализа выращенных пленок Мо и Nb было показано, что концентрация примесей, в первую очередь углерода и кислорода, ниже чувствительности метода.

Методом ex-situ ДБЭ было показано, что выращенные при 750 °С пленки как Мо, так и Nb, имеют ОЦК структуру с осью [001], приблизительно перпендикулярной к плоскости подложки Al₂O₃ (-1012). Картина ДБЭ для пленки вдоль направлений Nb [100] и Nb [110], соответственно представлена на Рисунке 3.4а,б. При температурах роста Nb менее 100 °С наблюдалась картина, соответствовавшая поликристаллической пленке Nb с присутствием текстуры в виде отдельных светлых пятен на фоне кольцевых рефлексов, которая показана на Рисунке 3.4в.



Рисунок 3.4 – ДБЭ -изображения пленок вдоль направлений Nb [100] (a) и Nb [110] (б), выращенных при 750 °C, и для пленки Nb, выращенной при T ~ 90 °C (в).

ДБЭ для пленок Мо, выращенных при различных температурах на R-плоскости сапфировой Al_2O_3 (-1012) подложки, показала, что пленки Мо также имеют ОЦК решетку. Ориентационные соотношения для пленок Мо и Nb идентичны. ДБЭ изображения от пленок, выращенных при всех исследованных температурах, вплоть до комнатной, на предварительно отожженных в сверхвысоком вакууме при 750 °C сапфировых подложках, имели вытянутые рефлексы, типичные для двумерной дифракции на монокристаллических пленках [7]. Также наблюдалось усиление фона для пленок, выращенных при температурах меньше 300 °C. Для пленок, осажденных при комнатной температуре на неотожженных в высоком вакууме сапфировых подложках, рефлексы становились размытыми. На Рисунке 3.5а-д показаны ДБЭ-изображения для пленок, выращенных при 750 °C, вдоль азимутов Мо [100] (а) и Мо [110] (б), и вдоль

азимута Мо [110] для пленок, выращенных при 370 °C (в) и при 20 °C на предварительно отожженных (г) и неотожженных (д) подложках сапфира.



Рисунок 3.5 – ДБЭ-изображения пленок Мо, выращенных при 750 °С, вдоль направлений Мо [100] (а) и Мо [110] (б); вдоль направления Мо [110] для пленок, выращенных при 370 °С (в) и при 20 °С:

на предварительно отожженных (г) и неотожженных (д) подложках сапфира.



Рисунок 3.6 – Профили пиков Nb (002) (a), Nb (011) (б) при *θ*-2*θ* сканировании и пика Nb (011) при *φ*-скане (в). На рисунках также показаны подгоночные кривые с помощью распределения Гаусса.

Хорошее качество эпитаксиальных пленок Мо и Nb, выращенных на R-плоскости сапфира, подтверждается РД исследованиями. Для определения параметров решеток пленок, выполнен РД анализ симметричного (002) и несимметричного (011) пиков в индивидуальных пленках. Выполнены также азимутальные *φ*- сканы пиков (011) и (101),

и измерена ширина пиков на полувысоте (ШПВ), для индивидуальных пленок, с целью определить ориентацию пленок и оценить их качество.

Примеры РД θ -2 θ пиков Nb (002) и Nb (011) приведены на Рисунке 3.6 а и б. ШПВ для этих пиков составляет 0,2° и 0,37°. На Рисунке 3.6в приведен φ -скан для асимметричного пика Nb (011). ШПВ для него составляет 0,4°. Кроме этого была проведена аппроксимация профилей всех трех пиков с помощью распределения Гаусса. Как видно из Рисунка 3.6а-в все три профиля симметричны и хорошо аппроксимируются с помощью этого распределения. Параметры решеток, вычисленные из экспериментальных данных, составляют $d_{011} = 0,4669$ нм и $d_{001} = 0,3303$ нм.

Найденные параметры решеток для пленок Мо и Nb, а также ШПВ их дифракционных пиков представлены в Таблице 3.1. Из таблицы видно, что пленки Мо и Nb толщиной 100 нм на сапфире, выращенные при 750 °C, имеет практически табличное значение параметра решеток, слегка растянуты в направлении роста и немного сжаты в плоскости роста, т.е. имеют меньшие значения по сравнению с объемными.

	Постоянная	ШПВ (002),	ШПВ	ШПВ (101),	ШПВ (011),
	решетки, нм	град, θ -2 θ	(011), град.	град.	град.
		скан	θ -2 θ скан	<i>ф</i> -скан	<i>ф</i> -скан
Nb	0,3301				
Nb/caпф.	0,3303	0,20	0,36	0,42	0,40
Nb (Nb/Mo)	0,3301	0,36		0,60	0,54
Мо	0,3147	0,19	0,36	0,55	0,47
Мо/сапф	0,3149	0,27		0,60	0,52
Mo (Nb/Mo)	0,3145				
Мо	0,3151	0,25	0.41		0,52
(Mo/Nb/Mo)					

Таблица 3.1 – Данные РД исследования пленок

Углы между направлением роста [002] пленок металлов Мо и Nb и направлением перпендикуляра к подложке Al₂O₃ (-1012) сапфира, составили 5,1°, 4,3°, соответственно. Вычисленные значения значительно больше, чем найденные в других работах. Например в работе [24] найденные углы наклона для эпитаксиальных пленок Мо сотавили 3,8°, а для Nb 2,6°. Кроме того, в работе [151] было показано, что в

эпитаксиальных пленках W угол наклона составлял около 5°, хотя параметры решеток W и Mo практически совпадают. В работе [126] отмечалось, что угол наклона для пленок Nb может изменяться от 1,4 до 2,9° в зависимости от условий осаждения. Поэтому, можно предположить, что причина различий между опубликованными результатами, особенно для пленок Nb находится в различиях методов и условий роста. Более подробное обсуждение этого вопроса и рассмотрение влияние условий роста на такие различия в свойствах эпитаксиальных пленок будет представлено в Разделе 3.1.3.

Рисунок 3.7 – ПЭМ изображение поперечного сечения пленки Мо на R-плоскости сапфира.



Хорошие структурные свойства полученных пленок подтверждаются результатами ПЭМ. Поперечное сечение пленки Мо, выращенной при 750 °C на Rплоскости сапфира, полученное в просвечивающем электронном микроскопе показано на Рисунке 3.7. В верхней части рисунка в пленке Мо видны плоскости, приблизительно перпендикулярные поверхности подложки. Также видна резкая структура границы между подложкой и пленкой.

3.1.2. Исследование морфологии поверхности эпитаксиальных пленок Nb и Мо

Для исследования морфологии поверхности пленок Мо и Nb толщиной 70 нм, выращенных при различных температурах подложки, применялся метод атомно-силовой микроскопии (ACM) ex-situ. В качестве примера на Рисунках 3.8a и 3.8б приведены ACM изображения топологии поверхности размером 1×1 мкм² пленок Мо, выращенных при 750 и 370 °C, соответственно. Вертикальный масштаб составляет 1 нм/деление.

Как видно из изображений на Рисунках 3.8а и 3.8б, несмотря на подобие морфологии поверхности выращиваемых пленок результатам известной работы [40], средняя высота неровностей поверхности выращенных пленок намного меньше, чем сообщалось в других работах. Для данных пленок шероховатость поверхности составляла 0,36 и 0,2 нм, соответственно. Примерно такую же морфологию поверхности имеют пленки Nb толщиной 70 нм, выращенные при 750 °C, шероховатость - 0,5 нм. Средняя шероховатость выращиваемых пленок Mo и Nb лежит в диапазоне 0,2-0,4 нм, и это сравнимо с шероховатостью сапфировой подложки, которая составляет 0,1-0,3 нм.

Чтобы охарактеризовать рассеивающие свойства поверхности, спектры плотности флуктуаций шероховатости поверхности в зависимости от максимального вектора рассеяния *q* как пленки Мо (001), так и поверхности сапфира Al₂O₃ (-1012), были обработаны с использованием данных профиля поверхности при ACM сканировании поверхности пленок. Они показаны на Рисунке 3.9. Как видно, спектры поверхности Мо и сапфира близки друг к другу. Коррелляционный вектор *q_c*, найденный как ШПВ, мал: *q_c* = 0,07 нм⁻¹, что приводит к коррелляционной длине $L_c=2\pi/q_c\sim90$ нм. Последнее подразумевает, что должно преобладать только малоугловое рассеяние электронов, меньшее, чем *q_c/k_F*, где *k_F* - Ферми-вектор. Однако вид зависимости, близкий к степенной, означает, что такой длинный «хвост» СПФ приводит к значительному рассеянию электронов, и вклад рассеяния электронов под большим углом будет существенным [63; 71].



Рисунок 3.8 – Рельеф поверхности пленок Мо 1х1 мкм² толщиной 70 нм, выращенных при температурах; а) 750 и б) 370 °С и полученный с помощью АСМ.

Часто для различных пленок при эпитаксиальном росте на их поверхности появляются вытянутые поверхностные структуры [34-36]. Подобные структуры были найдены и для эпитаксиального роста пленок молибдена на А-плоскости сапфира [40]. Для полученных в данных экспериментах в исследованных температурных условиях

пленок как Mo, так и Nb на их поверхности вытянутые поверхностные структуры обнаружены не были.

Рисунок 3.9 – СПФ шероховатости поверхности как функция максимального вектора рассеяния для пленки Мо (001) (сплошная кривая) и подложки (пунктирная кривая).



На Рисунках 2.76 и 2.7в приведены ACM изображения пленки и ее двумерная автокорреляционная функция. Одномерные корреляционные функции для этой пленки вдоль двух перпендикулярных осей анизотропии показаны на Рисунках 3.10в и 3.10г.

Максимальное значение среднеквадратичной шероховатости для центра корреляционной функции на Рисунках 3.10 в и г составляет 0,6 нм. Также из рисунка видно, что типичные одномерные корреляционные функции реальной поверхности могут быть квазипериодическими и не уменьшаются до нуля. За корреляционную длину L_c в данном случае необходимо принимать расстояние между максимумами или минимумами такой квазипериодической зависимости, которые составляют 40 и 50 нм вдоль двух направлений. Главный максимум должен соответствовать мелкомасштабным флуктуациям профиля поверхности и имеет среднюю полуширину порядка 100 нм. Для сравнения на Рисунках 3.10в и 3.10г построены корреляционные функции в виде распределения Гаусса с одинаковыми параметрами W = 0.61 нм и соответствующими корреляционными длинами.

Из рисунка видно, что реальный вид корреляционных функций значительно отличается ОТ традиционно используемых при анализе поверхности как экспоненциального распределения или распределения Гаусса, так и от экспоненты шероховатости из фрактальной теории [63; 69; 70]. В реальном случае, как уже говорилось, корреляционная длина определяется расстоянием между ДВУМЯ расположенными рядом максимумами или минимумами, а среднее значение самой функции в отличие от среднего значения других распределений, должно быть равно

127

нулю. В случае распределения Гаусса, а также экспоненциального или фрактального распределений корреляционная длина характеризует спад этих функций [39]. Это означает, что корреляционные длины в рассматриваемых случаях имеют разный смысл.



Рисунок 3.10 – АСМ изображение поверхности пленки Мо (а), соответствующая двумерная корреляционная функция (б) и сравнение корреляционных функций вдоль главных осей анизотропии с распределением Гаусса (в) и (г). Использованы одинаковые средние значения шероховатости и корреляционной длины.

Кроме этого, смысл корреляционной длины в распределении Гаусса и распределении, использующем экспоненту или «экспоненту шероховатости», отличается от случая реальной корреляционной функции. В распределении Гаусса (и других распределениях) - это расстояние, на котором происходит спад корреляционной функции, а в случае реальной корреляционной функции - это расстояние между двумя ближайшими максимумами (минимумами) квазипериодической зависимости корреляционной функции. Причем, свойства пленок, в том числе проводимость, вдоль различных направлений в плоскости самой пленки могут стать анизотропными,

поскольку существуют несколько корреляционных длин, характеризующих морфологию поверхности реальной пленки.

Рельеф поверхности подложки может оказывать существенное влияние и искажать истинную картину морфологии внешней поверхности получаемых пленок, влияя и искажая таким образом истинный вид корреляционной функции. Пример такого влияния показан на Рисунках 3.11а и 3.11б. На АСМ изображения поверхности сапфировой подложки проявляется характерный рельеф в виде ступеней, который виден и на АСМ изображении пленки молибдена. Причем такой рельеф может проявляться на эпитаксиальных пленках до толщин 100 нм и более.

Для серии ACM изображений поверхности пленок, выращенных при различных температурах, были вычислены среднеквадратичная шероховатость и средние корреляционные длины для двух главных осей анизотропии для морфологии поверхности этих пленок.

На Рисунке 3.12 а-г показаны температурная зависимость средней шероховатости, средних корреляционных длин для двух главных осей анизотропии поверхности, а также отношения шероховатости к корреляционной длине *W/L*_c и отношения двух вычисленных корреляционных длин L_{cl}/L_{c2} , характеризующих анизотропию шероховатости поверхности, для пленок Мо толщиной 70 нм.



Рисунок 3.11 – АСМ изображение; поверхности подложки сапфира Al₂O₃ (-1012) (a); поверхности пленки Мо толщиной 70 нм, выращенной на такой подложке (б).

Сначала, с увеличением температуры роста до ~370 °С, среднеквадратичная шероховатость пленок Мо уменьшается до минимальных значений около 0,2 нм. При дальнейшем увеличении температуры роста до 750 °С шероховатость поверхности пленок Мо постепенно возрастает до 0,4 нм. Похожую зависимость от температуры

имеют и корреляционные длины, минимум которых приходится на ту же температуру 370 °C, что и минимум шероховатости. Для комнатной температуры роста пленок Мо на предварительно отожженных в высоком вакууме при 750 °C подложках сапфира, пленки также имеют относительно небольшую среднюю шероховатость поверхности около 0,4 нм. Для комнатной температуры роста пленок Мо на неотожженных подложках, их поверхность имеет большую шероховатость и большие корреляционные длины. Рисунке 3.12в показано отношение W/L_c . Оно, как и в случае шероховатости и корреляционных длин, имеет минимум при тех же 370 °C. На Рисунке 3.12г показано отношение L_{cl}/L_{c2} .

Рисунок 3.12 – Зависимости: а) средней шероховатости *W*, б) корреляционных длин *L*_c в двух главных направлениях анизотропии, в) - отношения *W*/*L*_c, и г) - отношения *L*_{cl}/*L*_{c2} на поверхности пленок Мо от температуры роста пленок. Для 20 °C значения приведены отдельным интервалом.

При комнатной температуре, поверхностные особенности близки к С изотропным. увеличении при температуры роста пленок эти особенности вытягиваются вдоль одного из направлений. Структура поверхности становится все более анизотропной. При температурах 500-600 °C, одна из корреляционных длин превышает другую более, чем в 2 раза. При дальнейшем увеличении температуры отношения корреляционных длин немного изменяются, с тенденцией приближения к равноосным поверхностным особенностям. Для Nb температурных пленок ВИД



зависимостей для шероховатости и корреляционной длины аналогичен, только минимум кривых сдвинут в бо́льшие температуры, поскольку максимум зависимости RRR для пленок Nb соответствует бо́льшим температурам, по сравнению с Mo, как было показано на Рисунке 3.2.

Чтобы понять природу анизотропии поверхностных особенностей выращиваемой пленки необходимо понять кинетические закономерности процесса роста, установить природу и величину диффузии и диффузионного барьера на ступеньках. Можно предполагать, что низкотемпературная область уменьшения шероховатости поверхности пленок, показанная на Рисунке 3.12, соответствует двумерному «возвратному» механизму роста пленок [19]. В случае гетероэпитаксиального роста, помимо обычного барьера на краях ступенек, может возникать дополнительный барьер, связанный с несоответствием решеток пленки и подложки [119] - сильно анизотропный дополнительный барьер, связанный с тем, что квадратная в плоскости подложки ОЦК решетка Nb или Mo растет на прямоугольной решетке, составляющей R-плоскость Напряжения между пленкой и подложкой, анизотропные в разных сапфира. направлениях, могут привести к образованию дополнительного барьера, анизотропного в разных направлениях. Анизотропные поверхностные особенности, проявляющиеся при эпитаксиальном росте на неквадратных в основании подложках из-за различия диффузионных барьеров в разных направлениях хорошо известны [6; 7].

В настоящем случае эти различия могут проявляться и в наклоне плоскости роста исследуемых металлов относительно плоскости подложки на небольшой угол, т.е. ростовая поверхность фактически становится вицинальной с большими кристаллографическими индексами. Такие поверхности при достаточно высоких температурах, использующихся в процессе роста пленок, могут быть нестабильными. Они могут образовать террасы (или фасетки) с малыми индексами граней [320]. Фасетирование поверхностей под действием температуры также хорошо известно. Возможность возникновения вытянутых структур наблюдалась и теоретически объяснена при гетероэпитаксии серебра на кремнии, т.е. и в случае кубической симметрии пленки и подложки [30]. Анизотропная поверхностная структура наблюдалась при эпитаксии фосфида индия InP [36], которую авторы объясняли анизотропной диффузией индия в разных направлениях и фасетированием вицинальной поверхности растущей пленки, а также при эпитаксии кремния на специально вырезанные под небольшим углом к направлению (100) подложки кремния [34].

Переход к фасетированию чистой поверхности пленки должен происходить при температурах, равных половине температуры плавления метериала пленки T_m [39]. Однако температура такого перехода может измениться под действием как примесей, так и под действием высокоэнергетичных частиц, получающихся в процессе лазерного распыления. Температуры менее 750 °C ниже половины температуры плавления для Мо и Nb, поэтому сложно ожидать появления фасеток при осаждении пленок Mo и Nb при этих температурах, поэтому для индивидуальных пленок этих металлов этого не наблюдается. Для двухслойных пленок, вероятно, наряду со «смачивателем», облегчающим диффузию по поверхности двухслойной пленки, такой дополнительный барьер приводит к сильно анизотропной структуре поверхности. Такая асимметрия поверхностных особенностей наблюдается как в случае высокотемпературного роста, так и в случае двумерного низкотемпературного роста.

Отмечается, что механизмы образования анизотропных вытянутых поверхностных структур, во многих случаях еще остаются неясными [36].

3.1.3. Сверхтонкие пленки тугоплавких металлов

При длинах пробега, существенно превышающих толщину пленок, основным фактором, влияющим на проводимость, становится поверхность пленки. Как видно из Рисунка 3.12, шероховатость выращенных пленок Мо начинала существенно возрастать от 0,2 нм при 370 °C до почти 0,4 нм при росте при 750 °C. При этом, величина RRR уменьшалась (Рисунок 3.2). Поэтому для экспериментов была выбрана промежуточная температура в 550 °C, которая, с одной стороны, не находилась рядом границей резкого уменьшения RRR, а с другой стороны, не давала максимальную шероховатость поверхности [321].

Сверхтонкие пленки могут иметь метастабильную структуру, которая может способствовать их быстрому окислению. Чтобы иметь возможность исследовать поверхность пленок в течение некоторого времени после извлечения образцов из вакуумной камеры, были проведены исследования устойчивости сверхтонких пленок Мо к окислению. Для этого пленка Мо выдерживалась на воздухе в течение длительного времени. Температура воздуха контролировалась и находилась в промежутке 20-23 °C.



Как известно, в случае диффузионного контроля скорости окисления металла (если пленка растущего окисла является сплошной), рост окисла подчиняется параболическому закону: $\Delta m^2 = K\tau$, где Δm - удельное увеличение массы тела (г/м²), τ - время, K - некоторая постоянная.

На Рисунке 3.13 приведена зависимость электросопротивления пленки Мо толщиной 2 нм в зависимости от времени окисления. Как видно из Рисунка 3.13, сопротивление пленки подчиняется квадратно-корневой зависимости от времени, что соответствует равномерному окислению выращенной пленки. Время измерений составляло около 100 дней. За это время сопротивление пленки выросло чуть больше, чем в 1,5 раза. Это свидетельствует как об изотропном характере окисления, так и о значительной устойчивости эпитаксиальной пленки Мо к процессам окисления на открытом воздухе.

Однородность структуры и сплошность тонких пленок определяют их свойства и, в первую очередь, проводимость. Особенно актуальным это становится для сверхтонких пленок. Для пленок Мо толщиной около 6 нм были получены АСМ изображения морфологии поверхности, включающие край такой выращенной пленки С одновременным использованием проводящего кантилевера для получения картины в токах растекания, особенно для съемки ее края. Особенно интересным представлялось провести съемки края получаемых сверхтонких пленок. АСМ изображение и изображение в токах растекания края пленки Мо толщиной показаны на Рисунке 3.14а,б. На Рисунке 3.14в представлен также профиль распределения тока вдоль

направления, показанного на Рисунке 3.146 стрелкой. Из Рисунка 3.14в видно, что отсутствие проводимости на изолирующей подложке сапфира (черная область) сменяется резким возрастанием тока на краю пленки Мо. При этом толщина проводящей пленки Мо на ее краю слишком мала для того, чтобы обнаружить ее АСМ методом (Рисунок 3.14а). Пленка, однако, уже при таких сверхмалых толщинах представляется сплошной и проводящей.



Рисунок 3.14 – а) АСМ изображение края пленки Мо толщиной ~6 нм (а) и его изображение в токах растекания.(б) и профиль распределения тока вдоль направления, показанного стрелкой; г) Изображение в токах растекания края пленки Мо, толщиной ~2 нм.

На Рисунке 3.14г также показано изображение в токах растекания края пленки Мо номинальной толщиной ~2 нм. На изображении помимо края пленки также ясно видны ступеньки, указывающие на ступенчатые уровни возрастания тока, проявляющиеся с

увеличением расстояния при постепенном отходе от края пленки Мо. Это указывает на ее послойный рост и сплошность даже при такой малой толщине.

В результате проведенных исследований по росту сверхтонких пленок Мо выяснилось, что в интервале толщин 1-1,6 нм после прерывания процесса осаждения происходит образование пленок Мо по механизму СК.

На Рисунке 3.15 приведены изображения поверхности пленки Мо номинальной толщиной 1,4 нм как в растровом электронном микроскопе (Рисунок 3.18а), так и АСМ изображения (Рисунок 3.15 б и в). На поверхности пленки Мо ясно видны островки с латеральным размером у основания около 100 нм с ШПВ около 75 нм и высотой около 20-25 нм. Эти значения вполне соотносятся с размерами островков, найденными в работе [322] для роста по СК механизму в системе Si/Ge. Помимо этого на Рисунке 3.15б ясно просматриваются ступени на подложке сапфира.



Рисунок 3.15 – Изображение поверхности пленки Мо толщиной 1,4 нм. (a) РЭМ изображение. (б) АСМ изображение и (в) то же АСМ изображение в увеличенном масштабе. (г) Профиль островка.

Следует отметить, что проявление СК моды при росте Мо на сапфире нигде ранее не описано и наблюдалось в данном исследовании впервые, поскольку ранее было отмечено, что реализация этой моды имеет место в системах некоторых металлов на металлах и многих металлов на полупроводниках [323]. В литературе даже существует утверждение, что на оксидных подложках должен быть реализован механизм роста по типу ВВ. Классическим примером системы, в которой реализуется рост по механизму СК, является система Si/Ge. Различные исследования показали, что формирование островков в этой системе происходит в диапазоне толщин от 3 монослоев до 1 нм для разных работ [324]. Экспериментально показано, что релаксация деформации происходит при толщине ~1 нм, совпадающей с точкой образования островка. Как это типично для полупроводниковой гетероэпитаксии, эпитаксиальный слой имеет довольно низкую энергию интерфейса, но существенное рассогласование решеток. Слой Ge испытывает деформацию сжатия из-за несоответствия решеток Si и Ge на 4,2 %.

Параметры решетки Мо меньше параметров решетки используемой R-плоскости сапфировой подложки. Несоответствие решеток Мо для двух взаимно перпендикулярных направлений составляет 6,4 и 13,1 % [114]. Мо имеет меньшее значение поверхностной энергии 2,63 Дж/м² [170] (для сравнения для Nb поверхностная энергия составляет 2,21 Дж/м² [170]), чем R-плоскость сапфира Al₂O₃ (1-102) - 3,63 Дж/м² [109] и можно ожидать, что рост пленок Мо будет происходить послойно (двумерным образом), как уже отмечалось ранее [113].

На Рисунке 3.15г, где показан профиль островка Мо, видна интересная особенность - зона уменьшенной толщины у подножия островка. Такое небольшое уменьшение толщины повторялось от островка к островку и не зависело от направления построения профиля, т. е. не было связано с особенностями сканирования поверхности в АСМ измерениях. Подобное образование меньшей толщины вокруг островков Ge при его эпитаксии на Si подложке было обнаружено ранее [325]. Для Ge пленок такая форма характерна для т.н. квадратных пирамидальных кластеров, которые метастабильными с трансформировались являлись И течением времени В куполообразные островки при прерывании процесса роста, как уже было сказано ранее. Это указывает на то, что атомы Ge диффундируют из двумерных слоев к промежуточным кластерам, образуя таким образом, более крупные островки.

Все это означает, что в настоящем исследовании процесс образования островков Мо «замороживался», и снятие напряжений не было закончено полностью из-за прекращения нагрева и относительно невысокой температуры в процессе роста пленок.

Дополнительным доказательством описанных выше фактов является ACM изображение пленки Мо максимальной толщины 1,6 нм, при которой механизм CK еще наблюдается, показанное на Рисунке 3.16. На ACM изображении относительно большой площади пленки (Рисунок 3.16а) отчетливо видны островки, характерные для роста по CK механизму. Однако, на увеличенном ACM изображении такого островка (Рисунок 3.16б) отчетливо видно, что он, хотя и имеет в основании круглый контур, но не имеет характерной куполообразной формы, а состоит из большого количества более мелких островков (бугорков). Профили «большого» островка вдоль направлений, указанных стрелками на Рисунке 3.16б, приведены на Рисунке 3.16в. Как видно из Рисунка 3.16в, высота таких мелких бугорков составляет 0,5-2 нм. Таким образом, можно считать, что, как и в случае системы Si/Ge, на начальном этапе формирования островков происходит образование более мелких промежуточных островков, которые, как и в случае системы Si/Ge, с помощью диффузии затем трансформируются в большие и стабильные островки.



Рисунок 3.16 – АСМ изображение поверхности пленки Мо (а) толщиной 1,6 нм; (б) то же изображение в увеличенном масштабе: (в) профили островка вдоль направлений, указанных стрелками на (б). профили сдвинуты относительно друг друга на 1,5 нм. Горизонтальные линии соответствуют нулевым средним уровням.

Видно, что процесс перестройки и образования островков, характерных для СК механизма, тормозится, с одной стороны, относительно большой толщиной пленки, а с

другой - достаточно низкой температурой процесса, когда нагрев образца прерывается, т. е. в данном случае процесс перестройки структуры прошел не полностью.

Таким образом, для сверхтонких пленок с толщиной 1-1,6 нм характерна релаксация напряжения по СК механизму. Минимальная толщина пленки Мо в 1 нм, необходимая для наблюдения СК режима, соответствует толщине начала релаксации деформации, совпадающей с точкой образования островков, для системы Si/Ge [324].



Рисунок 3.17 – а) АСМ изображение области пленки Мо с номинальной толщиной 0,7 нм. Пленка повторяет рельеф подложки; б) Область той же пленки с рельефом, характерным для трехмерного роста;в) Двумерное изображение той же области пленки, что и (б); г) Профиль изображения (в) вдоль белой линии;д) Изображение той же области в увеличенном масштабе.

При толщинах более 1,6 нм никаких следов островков, которые могли бы свидетельствовать о проявлении механизма СК, обнаружить не удалось. Более того, на АСМ изображениях дополнительный рельеф, отличный от рельефа подложки, и связанный с выращенной пленкой, проявлялся лишь при номинальной толщине выращенного слоя Мо ~ 10 нм. Такая же ситуация наблюдалась и для сверхтонких пленок Мо с номинальной толщиной менее 1 нм, когда на АСМ изображениях виден только рельеф подложки.

На Рисунке 3.17а показано АСМ изображение поверхности пленки Мо толщиной 0,7 нм, на котором хорошо различимы лишь ступени, характерные для поверхности

сапфировой подложки и, следовательно, пленка такой толщины абсолютно неотличима от чистой поверхности подложки сапфира. Среднеквадратичная шероховатость пленки в пределах одной ступени составляла W = 0,1 нм, а с учетом ступеней подложки - 0,3 нм.

Среди исследованных более чем 2-х десятков образцов, рельеф поверхности пленки Мо, отличный от подложки, был обнаружен только на одном образце с номинальной толщиной 0,7 нм (именно на том, для которого приведено изображение на Рисунке 3.17а. На нем на небольшой его площади наблюдалась структура пленки, характерная для трехмерного роста, показанная на Рисунке 3.17б.

На Рисунке 3.17в, представляющем собой 2D изображение Рисунка 3.17б, ясно области. различающиеся выделяются по высоте одним монослоем. Можно идентифицировать, как минимум, шесть уровней, различающихся по высоте. Исключение составляют лишь островки, находящиеся в самой верхней части, которые возвышаются над их непосредственным основанием (предыдущим слоем) на 1,5 нм. Рисунок 3.17г показывает профиль поверхности пленки вдоль линии, отмеченной на Рисунке 3.17в. Еще раз следует отметить, что такой эффект наблюдался только для единственного образца, и то только для его небольшой области. Это свидетельствует о том, что такой режим роста пленки Мо может быть связан либо с дефектной областью, либо с некачественной отмывкой данной сапфировой подложки.

Следует обратить внимание на достаточно высокие островки в 1,5 нм, расположенные на вершинах террас выращенной пленки толщиной 0,7 нм на Рисунке 3.17г. На АСМ изображении относительно большого участка поверхности в этой же области эти островки хорошо видны (Рисунок 3.17д). Они также свидетельствуют о частичном проявлении СК механизма роста пленок Мо и в этом случае.

Как уже отмечалось выше, никаких следов островков не наблюдалось при толщинах пленок Мо как больше, так и меньше интервала 1-1,6 нм. Можно сказать, что с одной стороны, существует минимальная критическая толщина, ниже которой должен происходит псевдоморфный рост пленок Мо, а накопленных напряжений еще недостаточно для изменения поверхностной энергии, необходимой для смены механизма роста с 2D на 3D в СК режиме. С другой стороны, при превышении максимальной критической толщины в 1,6 нм при прерывании процесса роста трансформация пленки с образованием островков не происходила. Очевидно, что после остановки процесса напыления, трансформации в выращенной пленке происходили

139

относительно медленно, возможно даже в процессе ее остывания. В указанном же интервале толщин это время должно быть существенно больше времени, которое требовалось для осаждения пленки сверхкритической толщины (более 1,6 нм), после достижения которой трансформация по СК уже не происходила.

Этот процесс можно сравнить с системой Si/Ge, в которой было найдено образование неравновесных островков. После остановки процесса роста в течение нескольких минут происходила трансформация такой неравновесной поверхностной структуры пленки Ge в равновесную куполообразную форму.

Для более толстых пленок при используемых температур такой процесс затруднен кинетически, и взамен этого релаксация напряжений происходит за счет наклона оси роста Mo (001) относительно нормали к поверхности сапфира Al_2O_3 (-1012), т.е. как и при обычном росте пленок (см. Разделы 1.4 и 3.1.2). Ведь хорошо известно, что при росте пленок тугоплавких металлов, таких как Mo, Nb или W на R-плоскости сапфира, в относительно толстых эпитаксиальных пленках происходит наклон оси роста этих пленок (001) относительно нормали к поверхности сапфировой подложки на $3-5^\circ$ и, таким образом, снимаются напряжения, возникающие из-за несоответствия решеток сапфира и металла при эпитаксии. Вполне вероятно, что в пленках с толщиной менее 1,6 нм может не быть наклона.

Рост островков, подобных тем, что были описаны для пленок Мо с толщинами 1-1,6 нм, был также найден и при росте пленок Nb на R-плоскости сапфира, что предполагает, что для роста сверхтонких пленок тугоплавких металлов, как минимум для R-плоскости сапфира, CK механизм универсален. Можно ожидать, что аналогичный характер формирования сверхтонких пленок Mo с проявлением CK механизма роста будет проявляться и на других плоскостях сапфира.

Таким образом, выращены сверхтонкие пленки Мо на R-плоскости сапфира. В диапазоне толщин пленок 1-1,6 нм на поверхности пленок наблюдались островки, характерные для роста по СК механизму. Образование островков не связано с окислением пленок на воздухе. Пленки Мо толщиной ~2 нм медленно окислялись на воздухе, изменяя свое сопротивление по квадратно-корневому закону от времени примерно в 1,5 раза в течение промежутка времени более чем в 100 дней.

Для толщин больше или меньше указанного диапазона такие островки не наблюдались, на ACM изображениях поверхности проявлялся только рельеф подложки.

140

Это свидетельствует о медленном процессе образования островков, когда трансформация пленки с образованием островков не успевала произойти за время осаждения, необходимое для роста сверхкритической толщины (более 1,6 нм). Для пограничной толщины 1,6 нм происходило неполное образование куполообразных островков на поверхности. Для бо́льших толщин пленок Мо снятие напряжений происходит за счет наклона растущей пленки.

Аналогичный тип роста по СК механизму наблюдался и для пленок Nb на Rплоскости сапфира, что свидетельствует об универсальности особенностей роста и релаксации напряжений для ОЦК тугоплавких металлов на R-плоскости сапфира.

Такое поведение может также отчасти объяснить как минимум двухкомпонентное распределение кристаллитов при росте с малыми скоростями пленок Nb, описанное в предыдущей главе. Так в процессе роста пленок при достижении минимальной критической толщины в пленке Nb может начаться трансформация по CK механизму. Однако, поскольку такой процесс трансформации является медленным, то вторая критическая толщина пленки достигается прежде, чем трансформация по CK механизму будет завершена, и дальнейшая релаксация напряжений может происходить уже по другому механизму (например, с помощью наклона плоскости роста). Такие разные механизмы релаксации напряжений в растущей эпитаксиальной пленке Nb и могут дать как минимум двухкомпонентное распределение кристаллитов в растущей пленке.

3.1.4. Влияние скорости роста на проводимость эпитаксиальных пленок

Скорость роста является важным экспериментальным параметром, который может оказывать влияние на структуру и свойства получаемых пленок и, в том числе, на длину свободного пробега электронов. Такое влияние на величину RRR было проверено для эпитаксиальных пленок Мо и Nb. В процессе ростовых экспериментов средняя скорость роста менялась в широких пределах от долей до почти 30 нанометров в минуту. Использовались три способа изменения скорости роста: за счет изменения частоты повторения импульсов, за счет изменения расстояния между мишенью и образцом и с помощью диафрагмы для лазерного луча. Это позволяло изменять скорость роста пленок в достаточно широком диапазоне. Оказалось, что скорость роста пленок Мо не влияет на длину свободного пробега в этих пленках.

На Рисунке 3.18а приведена зависимость RRR от скорости роста пленок Nb. Из рисунка видно, что на RRR чрезвычайно сильно влияет скорость роста для пленок Nb. При увеличении скорости роста происходит резкое возрастание величины RRR, и при средних скоростях роста 3-6 нм/мин зависимость достигает максимума, а при дальнейшем увеличении скорости роста до почти 30 нм/мин происходит постепенное уменьшение. В максимуме величины RRR имеют некоторый разброс с отклонением до 15 % от пикового значения. Такие различия могут определяться как индивидуальными особенностями каждой конкретной подложки, так и вариативностью конкретных параметров получения пленок для каждого индивидуального процесса при лазерном осаждении пленок. Однако это не умаляет общую тенденцию зависимости с ярко выраженным максимумом. После достижения максимума увеличение скорости роста приводит сначала резкому, а затем более плавному, уменьшению RRR. В результате величина RRR снижается более чем в два раза. Соответственно с ростом скоростей осаждения атомов Nb пропорционально снижаются и остаточные ДСП электронов. Постепенное уменьшение величины RRR с увеличением скорости роста, по-видимому, образованием большого числа зародышей, образующихся при больших связано с скоростях ИЛО и с уменьшением времени для прохождения процессов коалесценции и образования высококачественной монокристаллической структуры, когда мелкие Nb зерна стыкуются между собой с образованием разветвленной сети малоугловых границ [2]



Рисунок 3.18 – а) Зависимость RRR (квадраты) и угла наклона (светлые кружки) от нормали к подложке пленок Nb(001) толщиной 60 нм, выращенных при температуре 750 °C, от скорости роста. б) Зависимость RRR от угла наклона от нормали к подложке для пленок Nb(001).

При уменьшении скоростей роста менее 3 нм/мин также происходит резкое уменьшение величин RRR. Уменьшение RRR с уменьшением скорости роста также следует связывать с изменением структуры пленок. Оказалось, что условия остаточной атмосферы в вакуумной камере не влияют на длину пробега электронов в пленке, т.к. небольшие изменения скорости роста могут изменять величину RRR в несколько раз, а намеренное ухудшение, почти на два порядка, остаточного вакуума при оптимальных скоростях роста пленок не влияет на остаточные ДСП электронов получаемых пленок. Зависимость RRR для пленок Nb, имевшая максимум, от скорости осаждения была описана в работе [326], однако достигнутые значения RRR были крайне малы.

Исследован также наклон выращенной пленки Nb(001) относительно нормали к подложке для растущих пленок в зависимости от их качества (характеристикой качества в данном случае выступал интегральный параметр RRR), показанный на Рисунке 3.18а. Как видно из Рисунка 3.18а, зависимость наклона от скорости роста практически повторяет зависимость RRR от скорости роста. Перестроенная зависимость в координатах «RRR - наклон пленки» дает близкую к линейной зависимость RRR от угла наклона (Рисунок 3.18б). Причем, чем качественнее пленка (больше RRR), тем больше ее наклон. Для пленки толщиной 60 нм с максимальным значением RRR=79,6 величина наклона составила 4,3°, что существенно превышает наклоны, найденные в других работах. Для приведенной зависимости использованы пленки, выращенные во всем диапазоне скоростей роста.



Рисунок 3.19 – Форма РД пиков Nb (002) (a) и Nb (011) (б) для пленок, выращенных с большими скоростями роста (сплошные линии). Пунктиром показана аппроксимация с помощью распределения Гаусса.

В работе [24] показано, как дислокационная сетка может вызывать наклон плоскостей пленки относительно подложки. Расстояние между дислокациями S_D и вектор Бюргерса b^{\perp} дают наклон $\theta_{tilt} = tan^{-l}(b^{\perp}/S_D)$. В рассматриваемой работе углу наклона $\theta_{tilt} = 2,25^{\circ}$ соответствовало $S_D = 8,4$ нм. Для самых качественных пленок углу $\theta_{tilt} = 4,3^{\circ}$ будет соответствовать $S_D = 4$ нм. Соответственно, на единицу длины в данном случае будет приходиться бо́льшее количество таких дислокаций. Учитывая транспортные свойства полученных пленок, можно сказать, что сами такие дислокации не оказывают существенного влияния на проводящие свойства, но при этом угол наклона является непосредственным указателем качества выращенных пленок.

РД исследования пленок, полученных при различных скоростях роста, показали, что в целом ШПВ РД пиков (002) и (011) мало отличаются от таковых для пленок, полученных в оптимальных условиях (Рисунок 3.19а и б). Но имеются существенные зависимостей. Как было форме показано Рисунке 3.6 отличия В на ЛЛЯ высококачественных пленок с большими значениями RRR форма пиков пленок Nb (002) и (011) хорошо аппроксимируется гауссовой зависимостью. Для пленок, полученных при больших скоростях роста, форма пиков становится не вполне симметричной. Их форму также можно аппроксимировать гауссовой зависимостью, однако даже невооруженным глазом видны некоторые небольшие отклонения для пиков Nb (002) (Рисунок 3.19а) и Nb (011) (Рисунок 3.19б) от распределения Гаусса. Хотя при этом ШПВ таких пиков в целом не превышает ширину таковых для пленок, полученных в оптимальных условиях. Для приведенных на Рисунке 3.19а и б пиков ШПВ составляет 0,3° для Nb (002) и 0,21° для Nb (011).

Более сложное поведение наблюдается для пленок, выращенных с малыми скоростями. Для них несимметричность пиков (011) становится очевидной. Форму пиков в этих случаях можно достаточно хорошо аппроксимировать суммой 2-4-х гауссовых зависимостей, как показано на Рисунке 3.20а и б.

В этом случае пики типа <011> становятся асимметричными, как показано на Рисунке 3.20а и б. Однако при этом ШПВ таких пиков в целом не превышает ширину таковых для пленок, полученных в оптимальных условиях. Указанная форма РД пика на Рисунке 3.20а хорошо аппроксимируется суммой двух распределений Гаусса с максимумами при значениях 2θ равных 38,283° и 38,50° (СиКа = 0,154056 нм) и ШПВ

144
равных 0,28° и 0,18° соответственно. При этом интегральная ШПВ всего пика составляет 0,4°. Параметры решеток соответствующие этим двум пикам равны $d_1 = 0,4698$ нм и $d_2 = 0,4673$ нм.



Рисунок 3.20 – Форма пиков Nb<011> для пленки, выращенной с минимальной скоростью роста. Точки - экспериментальные результаты. Штриховые линии - а) подгонка с помощью 2-х и б) 4-х распределений Гаусса. Сплошные кривые - сумма подгоночных кривых.

Такое распределение говорит о, как минимум, двух- или многокомпонентном составе получаемых пленок Nb с кристаллическими решетками с очень близкими параметрами. Соотношение высоты двух пиков составляет 1,2, что свидетельствует о почти одинаковом распределении кристаллитов с такими слегка различающимися параметрами. Для Рисунка 3.206 форма пика аппроксимируется суммой 4-х распределений Гаусса. Суммарная ШПВ в этом случае составляет 0,8°.

Двухкомпонентное распределение формы пика в эпитаксиальных пленках Nb (011), выращенных на А-плоскости сапфира, было найдено ранее при анализе формы кривых качания (011). В них на фоне широкого пика была найдена чрезвычайно узкая компонента, что свидетельствовало о мозаичности получаемых пленок. Причем, узкая компонента давала корреляционную длину в тысячи нм, а широкая в десятки нм [113; 118].

Исходя из Рисунков 3.20а и 3.20б также можно говорить о многокомпонентном мозаичном распределении кристаллитов в пленке, только различаются не только размеры кристаллитов, но и их параметры решетки. Исходя из сказанного, можно

заключить, что и в направлении роста пленки Nb (002) может существовать набор кристаллитов со слегка различающимися параметрами решетки. Об этом и свидетельствует небольшая асимметрия пика Nb (002), показанная на Рисунке 3.19а.

Таким образом, для пленок, полученных не в оптимальных условиях, в результате релаксации напряжений из-за несоответствия параметров кристаллических решеток для пары Nb/R-плоскость сапфира, проявляется значительное отклонение кристаллографических параметров роста пленок Nb от рассчитанных для оптимальных кристаллографических соотношений [24]. Рост пленок Nb со скоростями менее оптимальных приводит к неоднозначности релаксации напряжений из-за несоответствия параметров кристаллических решеток И появлению нескольких фаз c высококачественной объемной кристаллической структурой и чрезвычайно близкими параметрами решеток. Однако появление в последнем случае не вполне когерентных границ между кристаллитами приводит к сильному рассеянию на них электронов проводимости и, соответственно, уменьшению длин пробега в несколько раз по сравнению с пленками, выращенными в оптимальных условиях.

При больших скоростях роста кинетические процессы встраивания атомов Nb в решетку кристаллитов и релаксация самой решетки Nb не могут быть полностью завершены. Эта фактическая «замороженность» процессов также приводит к образованию не вполне когерентных границ между кристаллитами, что приводит к сильному рассеянию на них электронов проводимости и, соответственно, уменьшению длин пробега по сравнению с высококачественными эпитаксиальными пленками.

Отчасти происхождение как минимум двухкомпонентного состава пленок, выращенных при малых скоростях роста можно понять на основе результатов предыдущей Главы. Хотя речь идет о росте пленок молибдена на R-плоскости сапфира, однако подобные результаты можно получить и для роста пленок Nb. При прерывании процесса роста сверхтонких пленок Mo в узком диапазоне толщин происходила их медленная трансформация по механизму Странского-Крастанова, а при превышении критической толщины в 1.6 нм такой трансформации не происходило и можно предполагать, что в этом случае релаксация напряжений в пленки происходила традиционным образом с помощью наклона. При использовании малых скоростей роста начинается релаксация напряжений по механизму Странского-Крастанова в растущей пленке Nb, но по достижении критической толщины (требуется больше минуты для

достижения критической толщины) такой процесс становится невозможным, и релаксация напряжений продолжается традиционным образом. Отсюда как минимум двухкомпонентное распределение кристаллитов в пленке, которое соответствует различным механизмам релаксации.

Таким образом, скорость роста является критически важным параметром, определяющим электрические свойства эпитаксиальных пленок Nb.

3.2. Двух- и трехслойные эпитаксиальные пленки Мо и Nb

Получение многослойных пленок тугоплавких металлов выполнялось аналогично получению однослойных пленок [316; 327; 328]. Мо и Nb имеют близкие параметры решеток. Как было показано в предыдущих разделах, ЭП обоих металлов хорошо растут на R-плоскости сапфира с образованием гладких эпитаксиальных пленок, остаточная длина пробега электронов в которых превышает их толщину. К началу выполнения настоящей работы сведения о взаимной эпитаксии этих металлов отсутствовали.

Были выращены двухслойные пленки Mo-Nb и Nb-Mo соотношением толщин индивидуальных слоев 1:1. Аналогично пленкам Nb и Mo проводились температурные измерения проводимости получаемых двухслойных пленок, из которых вычислялись величины RRR как критерий качества полученных пленок. На Рисунке 3.21а показана зависимость RRR от температуры роста для двухслойных пленок Nb-Mo суммарной толщиной 150 нм и с соотношением толщин Nb и Mo 1:1, выращенных на предварительно отожженных при 750 °С подложках сапфира (R-плоскость). Полученная зависимость во многом аналогична температурным зависимостям для Nb и Mo. C увеличением температуры роста параметр RRR начинает резко возрастать, до достижения максимума примерно при 450 °C, с дальнейшим увеличением температуры происходит уменьшение RRR с минимумом около 600 °C. И при дальнейшем увеличении температуры снова происходит увеличение RRR таких двухслойных пленок. Здесь следует вспомнить, что для индивидуальных пленок Мо при температуре около 400 °С величина RRR также достигает максимума, в то время как для пленок Nb рост RRR продолжается. По-видимому, конкуренция двух зависимостей, найденных для индивидуальных пленок, может приводить к такой форме кривой для двухслойных пленок. На Рисунке 3.21б показана зависимость RRR от толщины для двухслойных

пленок, выращенных при 750 °C. В этом случае соотношения толщин индивидуальных слоев также составляло 1:1. Для высококачественных двухслойных гетероэпитаксиальных пленок размерная зависимость RRR не зависит от порядка чередования слоев Мо-Nb (ромбы) и Nb-Mo (треугольники), что свидетельствует об одинаковом качестве взаимной эпитаксии этих двух материалов. Таким образом, электронно-транспортные свойства высококачественн*ых* двухслойных пленок зависят от толщины и не зависят от порядка чередования слоев. Для сравнения на том же Рисунке 3.216 приведены значения RRR для индивидуальных пленок Nb и Mo в зависимости от их толщины.

В связи с тем, что ниобий является сверхпроводником с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 9,2$ K, что выше температуры жидкого гелия, были проведены измерения зависимости температуры сверхпроводящего перехода пленок Nb и двухслойных пленок Nb-Mo от толщины слоя ниобия. Температура сверхпроводящего перехода пленок Nb плавно уменьшается с толщиной с 9,19 до 8,2 K в интервале толщин 120-9 нм (Рисунок 3.22). Такая зависимость наблюдалась ранее и объяснялась корреляцией T_c с длиной пробега электронов [119].



Рисунок 3.21 – Зависимость RRR от температуры (а) и толщины (б) двухслойных пленок Mo-Nb (ромбы) и Nb-Mo (треугольники) от суммарной толщины пленок. Показаны зависимости индивидуальных пленок Mo (кружки) и Nb (квадраты). Температура роста 750 °C.

В двухслойных пленках сверхпроводящий переход происходит при температурах ниже 9 К. Температура сверхпроводящего перехода (*T_c*) уменьшается с уменьшением

толщины пленки и меняется от 8,9 до 6 К с уменьшением толщины от 50 до 10 нм (Рисунок 3.22). При больших толщинах слоя ниобия, вплоть до 110 нм, T_c двухслойных пленок практически не изменяется. Из-за эффектов близости, которые также являются чувствительными к качеству интерфейса между сверхпроводником и нормальным металлом, зависимость T_c от толщины двухслойной пленки лежит ниже, чем такая же зависимость для пленок Nb. Более того, для двухслойных пленок зависимость T_c от солщины одна и та же как для Nb-Mo (кружки), так и для Mo-Nb (квадраты), и это свидетельствует об одинаковом качестве взаимной эпитаксии Nb и Mo.

Рисунок 3.22 – Зависимость температуры сверхпроводящего перехода *T_c*: (1) пленки Nb (темные ромбы) и (2) гетероэпитаксиальной пленки Nb-Mo (светлые кружки) и Mo-Nb (светлые квадраты) от толщины слоя Nb.



Картины ДБЭ как для Mo-Nb, так и для Nb-Mo пленок, выращенных при 750 °C, как и в случае с однослойными пленками, так же состоят из вытянутых рефлексов, соответствующих картине двумерной дифракции от гладкой монокристаллической поверхности с ОЦК решеткой и осью [001], почти перпендикулярной поверхности подложки. Изображения ДБЭ Mo-Nb-Al₂O₃ (-1012) вдоль направлений металла [100] (а) и [110] (б) ОЦК решетки представлены на Рисунке 3.23. Дифракционные изображения аналогичны изображениям, полученным для индивидуальных монокристаллических пленок Mo и Nb.

Рисунок 3.23 – Картины ДБЭ пленок Mo-Nb, выращенных при температуре 750 °С вдоль азимутов [100] (а) и [110] (б).



Оже профилирование двухслойных пленок Mo-Nb имеют одинаково резкий профиль интерфейса, как для пленок, выращенных при 750 °C, так и полученных при комнатной температуре, что свидетельствует об отсутствии видимой интердиффузии между слоями при температурах вплоть до 750 °C.



Рисунок 3.24 – Примеры *θ*-2*θ* сканов пиков Мо и Nb (002) двухслойной пленки Mo-Nb (сплошные линии) с толщинами 100:100 нм и индивидуальных однослойных пленок Мо и Nb толщиной 100 нм (штриховая линия). Треугольники показывают табличные положения пиков для Мо и Nb.

Хорошее качество гетероэпитаксиальных пленок Mo-Nb, выращиваемых на Rплоскости сапфира, подтверждается РД исследованиями. На Рисунке 3.24 приведены θ -20 сканы пиков (002) двухслойной Nb-Mo пленки с толщинами слоев Mo и Nb 100:100 нм (сплошная линия), выращенных при 750 °С. Для сравнения на том же рисунке показаны θ -2 θ профили пиков (002) индивидуальных пленок Мо и Nb таких же толщин и выращенных при той же температуре 750 °С на R-плоскости сапфира (пунктирные линии). Треугольники показывают положение (002)пиков лля объемных монокристаллов Мо и Nb. Видно, что положение (002) пика Nb для двухслойной эпитаксиальной пленки близко к положению пика для индивидуальной пленки Nb на сапфире. А для объемного монокристалла Nb (002) пик верхней пленки Мо толщиной 100 нм в эпитаксиальной структуре Mo-Nb-сапфир сдвинут по отношению к значению 20 для объемного монокристалла Мо к большим углам (меньшим параметрам решетки). Вычисленные параметры решеток для двухслойных пленок и ШПВ дифракционных пиков представлены в Таблице 3.1. Из таблицы видно, что нижний (близкий к подложке) слой Nb в двухслойной пленке практически не напряжен в направлении роста по сравнению с индивидуальной пленкой Nb, которая имеет очень малые отклонения от объемного значения. Верхний эпитаксиальный Мо слой в двухслойной структуре сжат в

направлении роста в соответствии с влиянием нижней Nb пленки, которая имеет большие межплоскостные расстояния в плоскости роста.

ШПВ θ -2 θ пиков (002) и (011) двухслойных пленок являются малыми величинами и не превышают 0,4°, так же как и для индивидуальных пленок. ШПВ пиков (101) и (011) при азимутальном вращении в φ -сканах двухслойных пленок не превышают 0,6° для двухслойных пленок, так же как и для однослойных пленок. Это является свидетельством хорошего объемного качества и взаимной эпитаксии Мо и Nb.

В двухслойной пленке Nb-Mo, выращенной на R-плоскости сапфира, угол между направлением роста Mo [002] и направлением [-1012] сапфировой подложки составил 3,9°.







Рисунок 3.26 – Поперечное сечение с атомным разрешением трехслойной пленки Mo-Nb-Mo с промежуточным слоем ниобия в два монослоя.

Также были выращены трехслойные пленки Mo/Nb/Mo путем последовательного выращивания слоев металлов при температуре 750 °C. Сначала выращивался слой Мо толщиной 35 нм, затем единичными импульсами проводится рост тонкого интерслоя Nb и, наконец, выращивался еще один слой Мо толщиной 35 нм. Выполнены РД

исследования и ПЭМ поперечного сечения таких трехслойных пленок. Чтобы определить параметры решеток пленок, выполнен РД анализ симметричного (002) и несимметричного (011) пиков в трехслойной пленке. Выполнены также азимутальные сканы (*q*-сканы) пиков (011) и измерена ширина пиков на полувысоте (ШПВ) трехслойных пленок с целью оценить их качество и степень отличия от индивидуальной пленки Мо.

На Рисунке 3.25 приведены примеры РД *θ*-2*θ* пиков (002) и (011) трехслойной пленки Мо (35 нм)/Nb (2 монослоя)/Мо (35 нм) (сплошная линия), выращенной при 750 °С. Для сравнения на том же рисунке показаны θ -2 θ профили пиков (002) и (011) индивидуальной пленки Мо толщиной 100 нм, выращенной при той же температуре 750 °С (пунктирные линии). Треугольники показывают положение пиков для объемных монокристаллов Мо. Положение пиков Мо для трехслойной эпитаксиальной пленки близко к положению пиков для индивидуальной пленки Мо на сапфире, а также для объемного монокристалла пик Мо (002) в трехслойной эпитаксиальной структуре Mo/Nb/Mo/canфир практически не отличается от объемного значения (слегка сдвинут в сторону меньших значений углов 20 - больших параметров решетки). В то время как (011) пик индивидуальной трехслойной пленки на сапфире сдвинут к большим (меньшим межплоскостным расстояниям). Вычисленные параметры значениям 2θ решеток для индивидуальных и двойных пленок и ШПВ дифракционных пиков также представлены в Таблице 3.1. Видно, что ШПВ пиков трехслойной пленки и пленки Мо практически индивидуальной не отличаются, что также должно свидетельствовать о том, что кристаллическое строение этих пленок почти не различается.

ПЭМ поперечного сечения трехслойной пленки Mo/Nb/Mo не выявило различимых структурных дефектов, связанных с тонким интерслоем Nb, а также различий между нижней и верхней пленкой Mo (Рисунок 3.26).

Данные структурного исследования индивидуальных, как так И гетероэпитаксиальных пленок, показали, что такие пленки могут иметь высококачественную объемную монокристаллическую структуру. Небольшие различия параметров решеток и ШПВ пиков индивидуальных и двух- и трехслойных пленок, не превышают величин вероятного разброса значений от процесса к процессу.

Как и в случае однослойных пленок, АСМ метод использовался для исследования морфологии поверхности выращенных двухслойных пленок. На Рисунке 3.27а-е в серии АСМ изображений 1×1 мкм² поверхности двухслойных эпитаксиальных пленок суммарной толщиной 150 нм с соотношением толщин 1:1, выращенных при различных температурах, показано влияние температуры на морфологию. В противоположность однослойным эпитаксиальным пленкам рост двухслойных пленок при 750 °C сразу же приводит к появлению сильно анизотропной периодической вытянутой структуры поверхности.





Температурная зависимость шероховатости W, средних корреляционных длин L_{cl} и L_{c2} в двух взаимно перпендикулярных направлениях поверхности, а также отношения W/L_c и L_{cl}/L_{c2} показаны на Рисунке 3.28а-г для двухслойных пленок.

Для двухслойных пленок Nb/Mo толщиной 150 нм с соотношением толщин 1:1 очевидное уменьшение средней шероховатости поверхности пленок вплоть до 500 °C сменяется резким увеличением шероховатости, достигающей максимума при температурах ~630 °C, с последующим резким же уменьшением шероховатости при

температурах больше ~630 °C. Корреляционные длины при этом начинают достаточно сильно увеличиваться. Соответственно, мелкая анизотропная структура поверхности, проявляющаяся при температурах до 500 °C, сменяется практически равноосным рельефом в максимуме шероховатости (Рисунок 3.28а-г).

Рисунок 3.28 – Зависимость средней шероховатости W (а), корреляционных длин L_c (б) в двух взаимно перпендикулярных направлениях, отношения W/L_c (в), и L_{c1}/L_{c2} (г) на поверхности пленок Nb/Mo от температуры.

увеличении При дальнейшем температуры роста пленок снова происходит уменьшение аспектного соотношения W/L_c (Рисунок 3.28в), и это опять сопровождается значительным изменением морфологии поверхности, например, аналогично эпитаксиальному росту пленок родия [31]. Поверхностный рельеф опять перестает быть почти равноосным, удлиняется вдоль роста [100], направления И поперечная корреляционная длина террас может превышать 300 нм. Это приводит к излому на графике зависимости W/L_c (Рисунок 3.28г) от Т. При изломе зависимости W/L_c от T, наблюдается сильное изменение морфологии



растущей пленки от вытянутой вдоль направления [100] до близкой к равноосной. Сравнивая температурные зависимости морфологии поверхности для двухслойных и однослойных пленок Мо, можно заметить одинаковые зависимости шероховатостей, корреляционных длин и их отношений для этих двух систем, за исключением того, что для двухслойных пленок все значения вышеупомянутых величин сдвинуты в сторону более низких температур. Отсюда следует, что при температурах роста, превышающих исследованный диапазон, вплоть до 750 °C, для индивидуальных пленок должен проявиться анизотропный, террасный характер рельефа поверхности. Для подтверждения этого предположения пленка Мо была выращена при температуре ~800 °C. АСМ изображение поверхности этой пленки показано на Рисунке 3.29, где виден анизотропный характер строения поверхности, что подтверждает правильность предыдущих рассуждений.

Рисунок 3.29 – АСМ изображение поверхности пленки Мо, выращенной при температуре ~800 °С.



Таким образом, определены основные закономерности, наблюдающиеся при выращивании высококачественных эпитаксиальных и гетероэпитаксиальных двух- и трехслойных тонких пленок Mo и Nb на подложках из монокристаллического сапфира методом импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме и проведены исследования методами дифракции быстрых электронов на отражение, рентгеновской дифрактометрии, Оже спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и электронно-транспортных измерений таких пленок, имеющих остаточные длины свободного пробега электронов, превышающие толщину пленок, в том числе на порядок.

Оценочные значения объемной длины свободного пробега для таких пленок более чем на порядок превышают значения транспортной длины свободного пробега электронов. Оптимальными условиями получения высококачественных эпитаксиальных пленок на подложках из монокристаллического сапфира Al₂O₃ (-1012) являются температура и скорость роста для Mo 370-750 °C и 3-10 нм/мин, для Nb - 600-750 °C и 3-6 нм/мин, соответственно, с предварительным отжигом в сверхвысоком вакууме при 750 °C, непосредственно перед получением. Выращенные индивидуальные и гетероэпитаксиальные двух- и трехслойные пленки являются монокристаллическими

ОЦК пленками с осью (001), приблизительно перпендикулярной поверхности подложки, с небольшим углом отклонения от нормали к поверхности, являются сплошными и могут иметь малую среднюю шероховатость поверхности 0,2-0,4 нм для пленок толщиной в десятки нанометров. Амплитуда шероховатости для таких пленок мало отличается от соответствующих значений для подложки, составляющих 0,1-0,3 нм.

Микроморфология поверхности двухслойных гетероэпитаксиальных пленок Nb-Мо может изменяться от почти изотропной до морфологии, имеющей полностью анизотропные поверхностные особенности. Анизотропные поверхностные структуры характерны для двух- и трехслойных эпитаксиальных пленок, в отличие от индивидуальных пленок тугоплавких металлов. Показано, что корреляционные функции шероховатости поверхности являются анизотропными, имеют периодическую зависимость от расстояния и не описываются распределением Гаусса, традиционно используемым в расчетах по проводимости пленок с шероховатыми стенками.

Длины свободного пробега, температура сверхпроводящего перехода высококачественных двухслойных гетероэпитаксиальных пленок не зависят от порядка чередования эпитаксиальных слоев Мо и Nb.

Данные экспериментального исследования по выявлению закономерностей получения эпитаксиальных пленок Мо и Nb могут быть использованы при выращивании высококачественных монокристаллических слоев и их использовании при изучении как электронно-транспортных свойств, в условиях преобладания рассеяния электронов проводимости на границах раздела, так и для создания на их основе и изучения баллистических металлических наноструктур.

3.3. Электронно-транспортные свойства гетероэпитаксиальных пленок Мо и Nb

3.3.1. Структура внешней поверхности и проводимость пленок Мо и Nb

В предыдущей главе было показано, что длина свободного пробега электронов проводимости в выращенных пленках может на порядок превышать их толщину. Естественно, что рассеяние на поверхности существенным образом будет влиять на проводимость таких пленок. Большое число теоретических работ, как по классическому,



так и по волноводному транспорту электронов, посвящено анализу влияния неидеально плоской поверхности пленок на их проводимость.

Рисунок 3.30 – Для пленок Мо: температурные зависимости а) RRR и средней амплитуды шероховатости; б) корреляционной длины. Для двухслойной эпитаксиальной пленки Nb-Mo толщиной 150 нм и соотношением толщин 1:1: температурные зависимости в) RRR и средней амплитуды шероховатости; г) корреляционной длины.

Проведем сопоставление электронно-транспортных свойств эпитаксиальных поверхности: пленок c параметрами шероховатости средней амплитудой И корреляционной длиной. На Рисунках 3.30а и 3.30б, согласно ранее рассмотренным Рисункам 3.12 и 3.28, приведены температурные зависимости значений RRR, шероховатостей W и корреляционных длин L_c пленок Mo. При температурах выше 370 °С, когда пленка имеет достаточно совершенную объемную структуру, возрастание увеличении шероховатости поверхности при температуры получения пленок RRR. сопровождается уменьшением значений Аналогичную температурную зависимость имеют и корреляционные длины, увеличиваясь при этом не более, чем на 30 %. Соотнесение кривых на Рисунке 3.30а позволяет предположить, что на проводящие свойства пленок шероховатость поверхности оказывает прямое влияние, т.к. уменьшение RRR сопровождается увеличением средней амплитуды шероховатости поверхности пленок. При этом проводящие свойства эпитаксиальных пленок Мо ухудшаются приблизительно на 20 %.

На Рисунках 3.30в и 3.30г приведены температурные зависимости значений RRR, шероховатостей W и корреляционных длин L_c для двухслойных гетероэпитаксиальных пленок Nb/Mo суммарной толщиной 150 нм и соотношением слоев 1:1, в зависимости от температуры роста, согласно Рисункам 3.21а и 3.28. При высоких температурах роста, когда объемная структура пленок становится достаточно совершенной, корреляция между электронно-транспортными свойствами и шероховатостью поверхности также хорошо видна.

Возрастание RRR до T = 500 °C связано, главным образом, с улучшением объемной структуры этих пленок. При этом шероховатость поверхности этих пленок (уже с «хорошей» объемной структурой) изменяется соответственно изменениям RRR. Уменьшение средней шероховатости поверхности пленок вплоть до 500 °C сменяется резким увеличением шероховатости, почти в семь раз, сопровождающееся уменьшением RRR. Последующее резкое же уменьшением шероховатости при температурах больше \sim 630 °C снова сопровождается увеличением RRR. При этом корреляционные длины достаточно слабо изменяются вплоть до 600-650 °C, а при дальнейшем росте температуры увеличиваются более чем в два раза.

На Рисунке 3.31 приведены зависимости отношения сопротивлений RRR от средней амплитуды шероховатости поверхности (Рисунок 3.31а) и параметра $W^2/\sqrt{L_c}$ (Рисунок 3.31б) высококачественных эпитаксиальных пленок Мо и двухслойных гетероэпитаксиальных пленок Nb/Mo. Хорошо видно, что эти зависимости являются гладкими, и постепенное увеличение средней амплитуды шероховатости поверхности или параметра $W^2/\sqrt{L_c}$ сопровождается постепенным уменьшением проводимости.

Согласно теоретическим представлениям для металлов, как в классическом, так и в волноводном приближении, проводимость зависит от некоторого параметра, пропорционального квадрату средней амплитуды обратно шероховатости И пропорционального корню корреляционной Однако, квадратному ИЗ длины. экспериментально полученные зависимости от шероховатости являются более слабыми, чем это следует из теоретических моделей [55; 64-66]. В случае пленок Мо увеличение шероховатости внешней поверхности почти в два раза, при слабом изменении корреляционной длины, должно приводить к увеличению рассеяния на такой поверхности в четыре или, по крайней мере, в два раза, согласно теоретическим

представлениям [55; 64-66]. Однако суммарные проводящие свойства уменьшаются всего на 20 %.



Рисунок 3.31 – Зависимость отношения сопротивлений пленок Мо и двухслойных пленок Nb-Mo от: средней амплитуды шероховатости внешней поверхности пленок (а) и параметра $W^2/\sqrt{L_c}$ (б) для коррелляционных длин вдоль двух главных осей анизотропии, соответственно темные и светлые значки.

Для двухслойных пленок такое расхождение еще сильнее. Шероховатость поверхности может изменяться в семь раз, при не слишком сильном изменении корреляционной длины, что, казалось бы, должно приводить к изменению рассеяния на внешней поверхности почти в 50 раз. Однако при этом проводимость изменяется всего на 25 %. Можно сделать вывод, что существующие теории не вполне адекватно отражают влияние реального профиля поверхности на проводимость пленок.

В пленках, имеющих длины свободного пробега электронов, превышающие толщину пленок, в том числе на порядок, проводимость определяется рассеянием на поверхностях и зависит от средней амплитуды шероховатости внешней поверхности. Однако зависимости от шероховатости являются более слабыми, чем это следует из существующих теоретических моделей. Расхождения могут быть связаны с тем, что решающее влияние оказывают микрошероховатости, которые не выявляются АСМ исследованиями поверхности, а выявляемый макрорельеф поверхности вносит вклад в проводимость только в виде поправок. Однако, теоретических рассмотрений влияния микрошероховатостей на проводимость не проводилось, не рассматривалось совместное

влияние микро- и макрошероховатостей, а также возможное влияние рельефа подложки. В большинстве моделей, учитывающих влияние рельефа поверхности пленок, корреляционная функция шероховатости поверхности использовалась В виде двухпараметрического распределения Гаусса, что позволяло до определенной степени упрощать рассмотрение и в конечных выражениях иметь зависимости от средней амплитуды и корреляционной длины шероховатости поверхности пленок. Как было показано в Разделе 3.1.3, реальная корреляционная функция шероховатости поверхности существенно отличается от традиционно используемого в теоретических расчетах распределения Гаусса. Двухпараметрическая экспоненциальная корреляционная функция [63] и трехпараметрическая «экспонента шероховатости» [69; 70] имеют те же недостатки, что и распределение Гаусса. С их использованием не получено относительно простых аналитических выражений для проводимости пленок. Кроме того, в теории «совершенных фракталов» графически отмечено, что необходимо дополнительно учитывать квазипериодическое изменение корреляционной функции. В корреляционная функция этом случае лолжна быть. как минимум, четырехпараметрической. Необходимо дальнейшее развитие теорий, учитывающих реальные корреляционные функции шероховатости поверхности, микро- и макрошероховатости, рельеф поверхности подложки. В этом случае, вряд ли удастся обойтись без численных расчетов проводимости с подстановкой реального вида корреляционной функции в каждом конкретном случае.

Как уже было показано ранее, на Рисунке 3.21, по результатам измерения температурных зависимостей сопротивления для пленок различной толщины были построены зависимости величины RRR от толщины пленок. Для пленок Мо величина RRR меняется от 5 до 32 при увеличении толщины пленок от 15 до 110 нм. Для пленок Nb RRR увеличивается от 11 при толщине 18 нм до 100 при 77 нм. Для высококачественных двухслойных пленок размерная зависимость RRR не зависит от Nb/Mo Mo/Nb порядка чередования слоев (ромбы) и (треугольники). Это свидетельствует об одинаковом качестве взаимной эпитаксии этих двух металлов. Электронно-транспортные свойства высококачественных двухслойных пленок зависят от толщины пленок, но не зависят от порядка чередования слоев.

Таким образом, оптимизация процесса (температура, скорость роста) позволила получить высококачественные слои как индивидуальных металлов Мо и Nb, так и

гетероэпитаксиальных пленок Nb/Mo на R-плоскости сапфира, в которых остаточная длина пробега электронов превышает толщину пленки. В высококачественных эпитаксиальных пленках Mo остаточная длина пробега может превышать толщину пленок почти в 10 раз. В размерных зависимостях RRR здесь намеренно не рассматривались пленки малой толщины меньше 7 нм, поскольку при меньших толщинах необходимо учитывать явление слабой локализации [53].



Рисунок 3.32 – Зависимость удельного сопротивления пленок Мо от толщины. Квадраты - при температуре жидкого гелия (4,2 К) и ее аппроксимация по формуле (1.24) (сплошная линия), круги - при комнатной температуре и ее аппроксимация по формуле (1.23) (пунктирная линия).

Для оценки значения объемных ДСП в полученных пленках с толщинами больше 15 нм были проведены аппроксимации экспериментальных размерных зависимостей проводимости пленок, с помощью традиционно используемых в таких случаях формул (1.23) и (1.24) теории Фукса-Зондхеймера [319]. Следует отметить, что прямая подгонка экспериментальных данных не вполне адекватно описывает их. Для того чтобы «улучшить» подгоночные кривые, был введен так называемый «мертвый слой» d^* , связывающий параметр d из формул Фукса и экспериментально измеренную толщину d_{exp} по формуле $d = d_{exp} - d^*$. На Рисунке 3.32 показаны зависимости удельного сопротивления пленок Мо при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия. Там же показаны подгоночные кривые по теории Фукса-Зондхеймера с использованием «мертвого слоя».

В результате аппроксимации с помощью теории Фукса-Зондхеймера были получены следующие параметры пленок. Для пленок Мо удельное сопротивление при комнатной температуре, полученное из подгоночной кривой составило 5,2 мкОм×см, что равно табличному значению (5,2 мкОм×см). Остаточная объемная длина пробега $l_{\infty} \approx 100$ мкм, коэффициент зеркальности $p \approx 0,3$ и толщина «мертвого слоя» $d^* \approx 9$ нм [175]. Для пленок Nb $\rho(300\text{K}) = 15,3 \text{ мкOm} \times \text{см}$, что менее, чем на 10 % отличается от табличной величины, остаточная длина пробега электронов $l_{\infty} \approx 1,6$ мкм, что всего лишь на порядок меньше значений для использовавшейся Nb мишени ($l_{\infty} \approx 10$ мкм при отношении сопротивлений при комнатной и гелиевой температурах около 5000). Определены также коэффициент зеркальности $p \approx 0,1$ и толщина «мертвого слоя» $d^* \approx 8,5$ нм [304].

Природа такого «мертвого слоя» в рамках теории Фукса-Зондхеймера непонятна. Но без введения «мертвого слоя» адекватное описание размерных зависимостей сопротивлений как пленок Мо, так и пленок Nb было невозможно.



Для пленок Мо также проанализирована размерная зависимость удельного сопротивления от толщины при температурах 4,2 К, 77 К, а так же при комнатной температуре по формуле (1.42), учитывающей ограничение углов подлета электронов к поверхности [52] с варьируемым параметром L_o , а значение $\lambda_F = 1$ или 2, что мало влияло на конечный результат. Как видно из Рисунка 3.33, подгоночные кривые по формуле (1.42) хорошо аппроксимируют экспериментальные результаты, полученные при температурах 4,2 и 77 К. Подгоночная кривая для температуры 293 К хорошо аппроксимирует экспериментальные результаты до толщин ~40 нм (черная линия на Рисунке 3.33), что неудивительно, поскольку в модели предполагается, что длина свободного пробега должна существенно превышать толщину пленки, т.е. l >> d. Но при комнатной температуре согласно [112] $l \sim 30$ нм. Поэтому аппроксимация экспериментальных данных при температуре 293 К удовлетворительна только для ограниченного диапазона толщин.

Величины *L*_o составили ~180000 нм для 4,2 К, ~11000 нм для 77 К и ~300 для 293 К. Как видно из представленных результатов, формула (1.42) хорошо описывает переход от классического к квантовому пределу проводимости и находится в удовлетворительном согласии с экспериментом.

При $\gamma \sim 1$ (переходная область) зависимость (1.42) имеет точку перегиба, в которой вторая производная по толщине равна нулю. Численное решение в результате приводит к следующей линеаризованной формуле [52]:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_0} \simeq \frac{2,04}{D^{*2}} (d - 0,229D^*)$$
(3.1)

Как видно из (3.1), линейная зависимость пересекает ось абсцисс при положительной толщине, которую можно интерпретировать как «мертвый слой» при произвольной квазилинейной аппроксимации размерной зависимости проводимости [52]. Однако, происхождение этого «слоя» связано с квантовыми поправками.

Оценка «мертвого слоя» по формуле (3.1) при остаточной длине свободного пробега в 100 мкм дает величину 10,6 нм, что очень близко к значению 9 нм, вычисленному в результате аппроксимации экспериментальных данных с помощью теории Фукса-Зондхеймера [175].

Таким образом, в обоих рассмотренных случаях оценочные значения объемной ДСП для пленок Мо превышают максимальные значения ДСП, вычисленные из значений RRR, и составляют ~100 и ~180 мкм, т.е. для двух способов оценки совпадают с точностью до двойки и более чем на порядок превышают значения транспортной ДСП электронов. Следует заметить, что значение ДСП электронов в использовавшейся для получения пленок Мо мишени оценено в 150 мкм, что подтверждает адекватность значений ДСП, полученных в результате аппроксимации экспериментальных данных.

Кроме того, несмотря на то, что еще в 1980-1990 гг. было разработано несколько моделей проводимости металлических пленок, учитывающих квантование энергетических уровней квазичастиц, однако, как это не выглядит странно, не было проведено надежных экспериментальных исследований размерных зависимостей проводимости при длинах пробега электронов в пленках, существенно превышающих их толщину, а приводимые квадратичные зависимости проводимости от толщины не могут считаться надежными, поскольку даны исключительно для комнатной температуры. Структура же используемых поликристаллических пленок не была надежно охарактеризована [58; 59].

Все теоретические модели дают близкую к квадратичной зависимость проводимости пленок при малых значениях их толщины. На Рисунке 3.33 показаны размерные зависимости проводимости при трех температурах. При малых толщинах пленок для всех трех температур размерная зависимость является квадратичной. При температуре 77 К с увеличением толщины пленок виден переход от квадратичной к корневой зависимости, соответствующий переходу от квантового продела проводимости к классическому согласно формуле (1.25) [52; 55] при условии l >> d.

Приведенные на Рисунке 3.33 экспериментальные зависимости показывают, что квантовые поправки проводимости для исследованного диапазона толщин эпитаксиальных пленок молибдена играют существенную роль, в том числе и при комнатной температуре.

3.3.2. Размерные эффекты в проводимости двухслойных пленок Mo-Nb

Монокристаллические пленки тугоплавких металлов Мо и Nb имеют достаточно большую длину пробега электронов. Было ранее показано, что возможна взаимная эпитаксия слоев Мо и Nb, полученных методом импульсного лазерного испарения на сапфире в сверхвысоком вакууме, когда осажденные пленки обладают большими (на порядок превышающими толщину) остаточными длинами пробега электронов, сравнимыми с пробегами для однослойных пленок. В них, как было ранее установлено, проводимость лимитируется рассеянием электронов на поверхностях пленок. Это приводит к размерным эффектам в проводимости для пленок [327].

Сильная зависимость удельного сопротивления от толщины пленок найдена не только при низких температурах, когда электрон-фононное взаимодействие мало, но и при комнатной температуре. Для оценки величины интенсивности рассеяния электронов проводимости на границе раздела двухслойных пленок Mo/Nb были исследованы размерные зависимости удельных сопротивлений при T = 293 K ($\rho_{Nb-Mo}(293 \text{ K})$) и 9,5 K ($\rho_{Nb-Mo}(9,5 \text{ K})$). На Рисунке 3.34 представлены размерные зависимости удельного сопротивления при комнатной температуре для однослойных пленок Nb (квадраты) и Мо (кружки), а также для двухслойных пленок Mo-Nb как функция от общей толщины пленки (треугольники) и от половинной толщины (перевернутые треугольники), равной толщине индивидуальных слоев металла. Последняя зависимость, как это видно из

Рисунка 3.34, хорошо ложится (вплоть до толщины слоя 70 нм) на зависимость (показана сплошной линией), полученную как аддитивная средняя зависимость из значений сопротивлений для индивидуальных слоев Nb и Mo (1.55) $\rho_{\Sigma} = (\rho_{Mo} + \rho_{Nb})/2$. Эта зависимость была предсказана теоретически [108] (как предельный случай) при выполнении условия большой длины свободного пробега электронов в двухслойной пленке по сравнению с ее толщиной. Однако, рассеяние электронов на границе раздела Nb-Mo, по-видимому, приводит к тому, что это верно лишь для зависимости $\rho_{Nb-Mo}(293)$ К) как функции от толщины индивидуального слоя, равного половине общей толщины пленки d/2, а не от общей толщины пленки d, как можно предположить. Большая длина пробега электронов по сравнению с толщиной пленки подтверждается также и тем, что в случае обратного соотношения этих величин, проводимость пленки определяется двумя параллельными сопротивлениями индивидуальных слоев Nb и Mo (1.54) $\rho_{\Sigma} = \rho_{Mo} \times \rho_{Nb} / (\rho_{Mo} + \rho_{Nb})$. Среднее значение от обратных величин (1.54) показано на Рисунке 3.34 (точечная линия), которое не подтверждается экспериментально вплоть до толщины индивидуального слоя ~70 нм. При большей толщине индивидуального слоя наблюдается постепенный переход от зависимости сопротивления двухслойной структуры, полученной как аддитивная средняя сопротивлений индивидуальных слоев, к зависимости, полученной через обратные значения сопротивлений индивидуальных слоев.



Рисунок 3.34 – Размерная зависимость удельного сопротивления гетероэпитаксиальной пленки Nb/Mo при 293К. Треугольники зависимость от полной толщины, перевернутые треугольники от половинной толщины, квадраты пленки Nb и кружки- Mo. Сплошная линия- арифметическое среднее, точечная линия - среднее от обратных величин индивидуальных слоев. Параметр RRR двухслойных пленок, как уже отмечалось ранее, не зависит от чередования слоев и показан на Рисунке 3.35а (кружки и квадраты) как функция толщины индивидуального слоя (половинной суммарной толщины пленки). Также на Рисунке 3.35б показана зависимость удельного сопротивления двухслойных пленок от толщины при T = 9,5 K, т.е. до температуры сверхпроводящего перехода Nb. Необходимо отметить, что удельное сопротивление представлено для индивидуальных пленок равной толщины. Для сравнения на Рисунках 3.35а и 3.356 также приведены значения для индивидуальных пленок Мо и Nb. Параметр RRR двухслойных пленок сравним с однослойными пленками и, таким образом, длины свободного пробега также должны быть сравнимы.

Было также обнаружено, что удельное сопротивление и параметр RRR пленок Mo/Nb близки к значению, определяемому путем сложения средних значений отдельных пленок согласно формуле (1.55) (сплошные линии на Рисунке 3.35а,б). Более того, это простое соотношение справедливо только для удельного сопротивления Nb/Mo пленок в зависимости от толщины индивидуальных слоев, составляющих двухслойные пленки, которая равна половине всей толщины пленки. Зависимости величины удельного сопротивления от половины (треугольники вниз) и всей толщины (треугольники вверх) показаны на Рисунке 3.35а. Последняя зависимость не соответствует зависимости от полной толщины при низких температурах.



Рисунок 3.35 – Зависимость RRR (a) 10 и удельного сопротивления при T = 9,5 K (б) от половинной 10 толщины (Nb-Mo - кружки, 10 Мо-Nb- квадраты). Перевернутые треугольники - зависимость от 100 половинной толщины, треугольники -01 от полной толщины. Для сравнения приведены зависимости для 10 индивидуальных пленок Мо (крестики) и Nb (ромбы). Сплошная линия среднее арифметическое от значений для Мо и Nb.

Эти результаты показывают значительное влияние интерфейса Mo/Nb на рассеяние электронов. Для двухслойных пленок необходимо учитывать, в первую очередь, контактный потенциал, формируемый между слоями Nb и Mo, вероятно, из-за существенного различия работ выхода для этих двух металлов. Простое соотношение, найденное для размерной зависимости удельного сопротивления двухслойных пленок как функции толщины индивидуального слоя, подтверждает, что волновые функции электронов могут обладать дополнительным узлом на интерфейсе Mo-Nb, по сравнению Это с индивидуальными пленками. может соответствовать случаю, когда дифракционный угол лля скользящих электронов определяется толщиной индивидуального слоя, а не толщиной всей пленки. Кроме того, необходимо предположить, что интенсивность рассеяния на всех поверхностях приблизительно одинакова. Такое может быть, например, в случае сильного влияния рельефа подложки на всю толщину пленки. Для количественного объяснения экспериментальных результатов «волноводная модель» должна быть расширена на случай многослойных пленок.

Таким образом, показаны существенное влияние внутренней границы раздела в гетероэпитаксиальной пленке на ее проводимость.

3.3.3. Проводимость трехслойных пленок Mo/Nb/Mo

Как было показано в предыдущей главе, внутренняя граница раздела в двухслойных пленках существенно влияет на их электропроводность [328]. Также изучалось влияние на проводимость эпитаксиальной трехслойной пленочной структуры Mo/Nb/Mo промежуточного ультратонкого слоя ниобия, выступающего в качестве границы раздела между двумя относительно толстыми слоями молибдена.

Удельное сопротивление, измеренное при токе, направленном вдоль плоскости пленки токе в трехслойных гетероэпитаксиальных пленках Mo(35 нм)-Nb(d)-Mo(35 нм), как показано на Рисунке 3.36, проявляет периодическую зависимость от толщины d промежуточного слоя Nb (количества лазерных импульсов). Период осцилляций равен расстоянию между монослоями Nb и составляет около 0,16 нм. Периодическая зависимость сохраняется до значения толщины d порядка 20 монослоев. Зависимости

удельного сопротивления трехслойных пленок при различных температурах, а именно 293, 150, 85 и 9,5 К, от количества лазерных импульсов при осаждении промежуточного слоя Nb (нижняя шкала) или его толщины (верхняя шкала) показаны на Рисунке 3.36. Периодические зависимости удельного сопротивления трехслойных эпитаксиальных пленок от толщины промежуточного слоя Nb наблюдается при всех температурах.



Рисунок 3.36 – Периодическая зависимость от толщины *d* промежуточного слоя Nb (количества импульсов) удельного сопротивления трехслойных Mo(35 нм)-Nb(d)-Mo(35 нм) эпитаксиальных пленок при температурах 293, 150, 85 и 9,5 К. Пунктирными и точечными линиями для различных температур показаны значения удельных сопротивлений индивидуальных пленок Мо толщиной 35 нм и 70 нм.

При комнатной температуре удельное сопротивление в минимуме периодической зависимости совпадает с удельным сопротивлением монокристаллов Мо в пределах точности эксперимента, а в максимуме периодической зависимости отличается от удельного сопротивления монокристаллов Мо не более, чем на 15 %. Пунктирными и точечными линиями для соответствующих температур показаны значения удельных сопротивлений индивидуальных пленок Мо толщиной 35 нм и 70 нм, соответственно. Сопротивления таких трехслойных пленок при 293 К различаются не более чем на 15 %, в то время как с понижением температуры до 9,5 К сопротивления различаются уже практически в два раза. Минимальное удельное сопротивление таких трехслойных пленок соответствуют толщине промежуточного слоя Nb, приходящуюся на «половину» каждого следующего выращенного монослоя Nb, и равно значению удельного сопротивления эпитаксиальных пленок Мо толщиной 70 нм. А удельное сопротивление трехслойной пленки с «полностью завершенным» промежуточным слоем Nb

соответствует максимальному сопротивлению и равно удельному сопротивлению эпитаксиальных пленок Мо толщиной 35 нм.



Рис. 3.37 – Зависимость удельного сопротивления трехслойных пленок Мо/Nb/Mo от температуры в минимуме (темные квадраты), максимуме (темные кружки) и в промежуточном значении (ромбы) сопротивления. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок чистого Мо толщиной 70 и 35 нм показаны светлыми квадратами и кружками, соответственно.

Примеры температурных зависимостей удельных сопротивлений трехслойных эпитаксиальных пленок Mo/Nb/Mo при минимальном (темные квадраты) И максимальном сопротивлении (темные кружки), а так же для промежуточного значения удельного сопротивления (ромбы) приведены на Рисунке 3.37. Для сравнения на том же графике температурные зависимости удельного сопротивления чистых эпитаксиальных пленок Мо толщиной 35 нм и 70 нм показаны светлыми кружками и квадратами, соответственно. Из рисунка видно, что температурная зависимость удельного сопротивления чистой эпитаксиальной пленки Мо толщиной 70 нм полностью совпадает с температурной зависимостью трехслойной пленки Mo/Nb/Mo в минимуме сопротивления. периодической зависимости А температурная зависимость сопротивления чистой эпитаксиальной пленки Мо толщиной 35 нм (т.е. половинной толщины) близка к температурной зависимости трехслойной пленки в максимуме периодической зависимости сопротивления. Незначительные различия могут быть связаны с точностью измерения геометрических параметров пленочной структуры. Таким наблюдаемой периодической образом, зависимости сопротивления ИЗ трехслойной Mo/Nb/Mo (001) пленки от толщины внутреннего ультратонкого трехслойная промежуточного слоя следует, что пленка проводит либо как индивидуальная пленка Мо с такой же полной толщиной 70 нм, либо как две отдельные

параллельно соединенные пленки Мо половинной толщины по 35 нм. Соответственно, рассеивающий потенциал внутри пленки периодически зависит от толщины промежуточного слоя Nb, оставаясь при этом либо «прозрачным» для электронов проводимости, либо рассеивая их таким же образом, как и внешняя граница пленки Мо толщиной 35 нм.

Ранее в экспериментах наблюдались периодические изменения сопротивления эпитаксиальных пленок, причем максимумы сопротивления соответствовали случаю, когда поверхность исходной пленки металла была покрыта слоем, толщиной в половину монослоя, т.е. слой был максимально незавершенным [3]. Считалось, что внешняя поверхность пленки в исходном состоянии была близка к зеркальной, а дополнительное осаждение приводило к образованию шероховатой поверхности на атомном уровне. Это вызывало периодическое изменение среднего коэффициента зеркальности p в формуле Фукса-Зондхеймера (1.24) и, соответственно, периодические изменения сопротивления пленки. В настоящих экспериментах, считая, что прослойка из Nb имеет периодическую зависимость ее шероховатости (зеркальности) от толщины прослойки, можно аналогичным образом объяснить периодические изменения сопротивления.

Используя волноводную модель, рассматривающую поперечное движение электронов в трехслойной пленке как движение в двух связанных квантовых ямах, можно рассмотреть состояния электронов в соответствии с нечетными и четными волновыми функциями, причем последние имеют пучность в области промежуточного слоя. Учитывая, что по этой причине четные состояния могут периодически «выключаться» из проводимости из-за сильного рассеяния, можно также объяснить наблюдаемые осцилляции сопротивления трехслойной пленки. Однако трудность такого объяснения заключается в том, что максимальное сопротивление трехслойной пленки приходится на завершенный слой Nb и, таким образом, максимальная «зеркальность» (минимальная шероховатость) соответствует максимальному сопротивлению.

Можно также предположить, что периодическая зависимость обусловлена тем, что помимо рассеивающих свойств встроенного потенциала, периодически изменяется вероятность прохождения электронов между слоями Мо. Малоугловые электроны могут быть локализованы в каждом из слоев Мо, а также частично или полностью проходить через промежуточный слой Nb без рассеяния, если контактный потенциал на границе имеет малую величину. В случае беспрепятственного прохождения электронов через промежуточный слой Nb, очевидно, что сопротивления трехслойной пленки и индивидуальной пленки Mo с одинаковыми толщинами должны быть равны между собой, что и наблюдается экспериментально. Когда вероятность прохождения малоугловых электронов через промежуточный слой Nb близка к нулю, слои Mo в трехслойной пленке проводят независимо, и обеспечивается равенство интенсивностей рассеяния электронов вдоль линий тока на всех границах раздела. Это возможно, если флуктуации потенциала определяются, например, изгибом пленки, обусловленным рельефом подложки.

В случае, когда дифракционный угол (Формула (1.37)) сравнивается с эффективным углом (Формула (1.36)), волноводные эффекты в проводимости становятся значительными из-за квантования поперечного движения малоугловых электронов [52]. В этом случае проводимость пленки необходимо рассматривать с точки зрения волноводного электронного транспорта [63-68], даже если толщина пленки значительно превышает $1/k_F$. Характерная толщина пленки при переходе от классического к квантовому пределу определяется [52] как

$$d^* = (\pi^2 * Q * l_o / k_F^2)^{1/3}$$
(3.2).

В упрощении, когда $N_d >> 1$, удельная проводимость пленки с учетом рассеяния в объеме (считается, что рассеяние в объеме и на границах раздела некоррелированно) может быть представлена формулой :

$$\sigma_{d} = \sigma_{o} \frac{3\pi}{2dk_{F}} \sum_{n=1}^{n=N_{d}} \frac{1 - (k_{n}/k_{F})^{2}}{1 + (d^{*}/d)^{3}n^{2}}$$
(3.3),

где d^* определяется формулой (3.2), а $N_d \cong dk_F/\pi$. Переход от классического ($d > d^*$) к квантовому ($d < d^*$) пределу наблюдался экспериментально в размерной зависимости проводимости (001) пленок W, Nb [52] и Mo, Mo-Nb [327] при $d \sim 30$ -50 нм, много больших $1/k_F$.

В результате параметр d^* из (3.3) будет одинаковым для всех слоев Мо и можно использовать (3.3) для каждого слоя Мо с половинной толщиной в 35 нм, рассматривая всю структуру как параллельно соединенные пленки Мо. В промежуточном случае, для трехслойной структуры с частично проницаемым барьером, необходимо развитие волноводной модели (3.3) применительно к такой трехслойной пленке.



Рисунок 3.38 – Экспериментальная периодическая зависимость (кружки-пунктир) сопротивления на квадрат трехслойной пленки Mo/Nb/Mo при 9,5 К от толщины промежуточного слоя Nb (d_{Nb}) и зависимость (3.4) (сплошная линия).

Возможно использовать такую зависимость для сопротивления трехслойной пленки с полной толщиной *d* от толщины прослойки *d*_{Nb}:

 $R(d, d_{Nb}) = 0.5R(d/2) D(d_{Nb}) + R(d)(1-D(d_{Nb})),$ (3.4), где R(d/2) и R(d) – сопротивления индивидуальных пленок Мо соответственно с половинной и полной толщиной, а $D(d_{Nb}) = exp(-4d_ok_osin^2(\pi d_{Nb}))$ - вероятность прохождения электронов между слоями Мо. Величина $4d_ok_o$ определяется шириной и высотой барьера на границе раздела Mo/Nb и Nb/Mo, соответственно. Если для оценки ширины потенциального барьера взять расстояние между монослоями $d_o \sim 0.16$ нм, а его высоты - разность работ выхода между Мо и Nb (001) $\Delta V = 0.5$ эВ [110], то $k_o = (2m(\Delta V - E_{n,o})/\hbar^2)^{1/2} \approx 3.6$ нм⁻¹ и $4d_ok_o \approx 2.4$, где энергия поперечного движения электрона при $n \sim 1$ $E_{n,o} = E_{n,k} \sim 0.01$ эВ. Зависимость (3.4) в диапазоне толщины от 0.5 до 6.5 монослоя при $4d_ok_o \approx 2.4$, R(d=35 нм) = 0.138 Ом и R(d = 70 нм) = 0.0296 Ом приведена на Рисунке 3.38. Последние два значения получены экспериментально при 9.5 К для трехслойной пленки. Зависимость (3.4) удовлетворительно согласуется с экспериментом. Исключение составляет начальный участок, для значений d_{Nb} до 0.5 монослоя, который можно рассматривать как переходный при формировании встроенного потенциала.

Полученные экспериментальные результаты по периодической зависимости сопротивления трехслойных гетероэпитаксиальных пленок Mo/Nb/Mo от толщины

внутреннего слоя Nb и предложенные объяснения указывают на то, что рассеяние малоугловых электронов на пространственных флуктуациях потенциала, встроенного в трехслойную пленку внутренним слоем Nb, существенно. Промежуточный слой Nb формирует потенциал рассеяния, который периодически меняется в зависимости от толщины d_{Nb} с периодом в один монослой от минимального до максимального значения. В результате волновые функции малоугловых электронов периодически перестраиваются, а интенсивность рассеяния электронов проводимости на флуктуациях встроенного потенциала и, соответственно, сопротивление пленки осциллируют. трехслойной Максимальное сопротивление пленки соответствует толщине промежуточного слоя Nb с завершенным монослоем, при этом пленка проводит как две отдельные параллельно соединенные пленки Мо половинной толщины. Минимальные сопротивления трехслойной пленки приходятся на незавершенный в половину монослой промежуточного слоя Nb, пленка проводит как целое, а ее сопротивление и сопротивление индивидуальной пленки Мо с такой же общей толщиной равны между собой. Полученные результаты доказывают существенное влияние рассеяния на внутренней поверхности в трехслойной пленке, когда промежуточный слой Nb формирует внутренний встроенный потенциал рассеяния, который периодически изменяется с толщиной и влияет как на длину свободного пробега электронов, так и на проводимость всей пленки.

В результате проведенных исследований показано существенное влияние рассеяния электронов проводимости на границах высококачественных эпитаксиальных пленок Mo, а также гетероэпитаксиальных пленок Mo/Nb, выращенных на сапфире. Проводимость таких пленок начинает зависеть от морфологии внешней поверхности пленок. Увеличение средней амплитуды шероховатости поверхности пленок сопровождается уменьшением электропроводности таких пленок, но зависимости сопротивления являются более слабыми, чем это следует ожидать, исходя из теоретических моделей.

Для двух- и трехслойных гетероэпитаксиальных пленок показано значительное влияние рассеяния на внутренних поверхностях и влияние внутренних встроенных потенциалов рассеяния. Влияние внутренней границы раздела Nb-Mo в двухслойной гетероэпитаксиальной пленке Nb/Mo приводит к размерной зависимости удельного сопротивления таких пленок от толщины индивидуального слоя, а не от общей толщины

пленки. Влияние внутренней границы раздела приводит к периодической зависимости удельного сопротивления эпитаксиальных трехслойных пленок Mo/Nb/Mo глубиной модуляции до 100 % в зависимости от толщины промежуточного слоя, с периодом осцилляций около одного монослоя.

3.4. Электронно-транспортные свойства наноструктур на основе высококачественных пленок тугоплавких металлов

В предыдущих разделах было показано, что в получаемых эпитаксиальных пленках Мо и Nb остаточная длина свободного пробега электронов может существенно превышать их толщину, при этом существует сильная зависимость электроннотранспортных свойств от толщины таких пленок [175; 304; 305; 327].



Рисунок 3.39 – Длина пробега электронов в Мо мостиковой наноструктуре в зависимости от ширины мостика для различных толщин пленки.

Также, когда длина пробега электронов сравнима или превышает латеральный размер наноструктуры, проявляется зависимость параметра RRR или транспортной длины пробега электронов от ширины Мо мостиковой структуры. Зависимость транспортной длины пробега электронов от ширины Мо мостика показана на Рисунке 3.39. Ширина мостиков изменялась от 0,2 до 0,9 мкм, а соотношение длины и ширины оставалось одинаковым, равным 10. На одном чипе изготавливалось пять мостиковых структур различной ширины. Толщина пленок составляла 40, 60 и 90 нм для различных чипов. Для структур толщиной 60 и 90 нм наблюдается сильная размерная зависимость ДСП от ширины, в то время как для структур толщиной 40 нм такая зависимость практически отсутствует. Это свидетельствует о влиянии рассеяния на боковых стенках

наноструктур на электронный транспорт. Аналогичное влияние боковых стенок в мостиковых металлических наноструктурах на электронный транспорт впервые наблюдалось в наноструктурах, изготовленных из эпитаксиальных пленок W [80], а в настоящее время широко исследуется в связи с уменьшением размеров элементов используемых в промышленности структур [154-156].

Отжиг таких структур в высоком вакууме при температуре 750 °С практически не влиял на на ДСП электронов. Подгонка полученных зависимостей для ДСП электронов производилась по формуле, вытекающей из обобщенного правила Матиссена (1.21), считая вклады от интенсивностей рассеяния от поверхности и боковых стенок аддитивными:

$$L_{tr} = A \times (1/d + k/w) \tag{3.5},$$

где *d* и *w* – толщина и ширина проводящей дорожки. Результаты подгонки показаны на Рисунке 3.39 штриховыми линиями. Значения подгоночных параметров составили для *A* - 5,1 и и 5,3 для толщин 90 и 60 нм, соответственно и *k* = 1,7 для обеих толщин.

Удельное сопротивление изготовленных наноструктур совпадает со значениями для объемного монокристалла в пределах 10-15 %. Кроме того, при 4,2 К мостиковые наноструктуры выдерживают плотности тока, превышающие 10⁸ A/см², без заметной деградации.

Поскольку ДСП электронов в изготовленных наноструктурах может превышать толщину и ширину структуры, это может привести к баллистическим эффектам в электронном транспорте, если длина такой наноструктуры также становится маленькой, крестообразной Были как В случае наноструктуры. впервые изготовлены крестообразные эпитаксиальные наноструктуры из Мо и гетероэпитаксиальные Mo/Nb наноструктуры с соотношением толщин слоев 1:1, в которых длина свободного пробега электронов превосходит размер структуры. Рисунок 3.40а показывает вольт-амперную характеристику крестообразной Мо наноструктуры с шириной дорожек 400 нм и толщиной 90 нм, изготовленной из монокристаллической Мо пленки. На Рисунке 3.406 гетероэпитаксиальной двухслойной Mo/Nb показана вольт-амперная кривая крестообразной наноструктуры шириной 400 нм, толщиной 120 нм с соотношением толщин слоев 1:1, в которых длина свободного пробега электронов превосходит При токах менее 1,9 мА наноструктура находится в размеры структуры. сверхпроводящем состоянии; а для токов, превышающих критическое значение,





Рисунок 3.40 – а) Вольт-амперная V_{4,3}-I_{1,2} характеристика симметричной Мо крестообразной наноструктуры при комнатной и гелиевой температурах. Схематическое изображение и номера терминалов показаны на вставке. б) Вольт-амперная характеристика симметричной крестообразной гетероэпитаксиальной Mo/Nb наноструктуры при T = 8 K.

На вставках к Рисунку 3.40а и б показано схематическое изображение структур и номера терминалов: токовые терминалы 1 и 2, потенциальные - 4 и 3. Для определения изгибного сопротивления, использовался наклон кривой U_{4,3} - I_{1,2}. Из Рисунка 3.40a видно, что наклон зависимости изменяет знак с положительного при 293 К на отрицательный при низких температурах. Аналогичным образом меняет знак изгибное сопротивление в крестообразных наноструктурах шириной 200 и 600 нм. Появление зависимости $U_{4,3}$ - $I_{1,2}$, отрицательного наклона равного изгибному электросопротивлению структуры $R_b = U_{4,3}/I_{1,2}$, можно объяснить следствием баллистического электронного транспорта [100], поскольку длина свободного пробега электронов может стать сравнимой с шириной контактов в наноструктуре. Аналогичные эффекты наблюдались ранее как для крестообразных наноструктур на основе двумерного электронного газа полупроводниковой гетероструктуры с высокой подвижностью носителей заряда [79], так и для крестообразных наноструктур, изготовленных из эпитаксиальных пленок W [80].

Полуколичественно изгибное сопротивление четырехтерминальной структуры с эквивалентными подводящими контактами описывается формулой для симметричной крестообразной наноструктуры [77]. Сумма вероятностей перехода из одного контакта в остальные, а также в исходный контакт, равна единице. Знак изгибного сопротивления определяется разностью ($T_{2,1} - T_{3,1}$) в формуле (1.53). Когда неупругая длина свободного пробега электронов становится больше, чем ширина крестообразной наноструктуры, вероятность прохождения $T_{3,1}$ становится больше, чем $T_{2,1}$, поскольку длина пробега электрона больше ширины наноструктуры. Это приводит к отрицательному знаку изгибного сопротивления. При комнатной температуре, когда ширина наноструктуры больше длины свободного пробега электронов, изгибное сопротивление положительно.



Рисунок 3.41 – Пример вольт-амперной характеристики баллистической S(Nb) - N(Mo) - S(Nb) структуры (а) и ее дифференциальное сопротивление (б).

Возможно также изготовление и исследование S(Nb)-N(Mo)-S(Nb) наноструктур со слабой связью (нормальный металл Мо является баллистическим), в которых происходит андреевское отражение [329]. В таких наноструктурах с баллистической связью в виде монокристаллического Мо (001) мостика наблюдаются особенности в виде субструктуры, связанной с наведенной сверхпроводимостью. На Рисунках 3.41а и 3.41б показаны примеры вольт-амперной характеристики такой структуры и ее дифференциальное сопротивление.

Дифференциальные вольт-амперные зависимости в таких структурах могут проявлять большое разнообразие форм в зависимости от размеров и свойств нормальной части, а также от состояния границы раздела между нормальной и сверхпроводящей частями. Примеры можно найти в работах для аналогичных структур, где в качестве нормальной части использовался двумерный электронный газ полупроводниковых гетероструктур с высокой подвижностью носителей заряда [330].



Рисунок 3.42 – а) ВАХи несимметричной Мо-Nb крестообразной структуры, показанной на вставке. Квадраты (1) с RRR эпитаксиального Мо равном 5,5 при T=9,5 K; Кружки (2) с RRR эпитаксиального Мо равном 18 при T=9,5 K: Перевернутые треугольники (3) с RRR эпитаксиального Мо равном 18 при T=293 K.

б) ВАХи несимметричных крестообразных Mo-Nb структур при T=4,2 К.

Треугольники (3) - для поликристаллического Мо, квадраты (1) - для эпитаксиального Мо с RRR=5,5, кружки (2) - для эпитаксиального Мо с RRR=18.

Были также изготовлены несимметричные полуэпитаксиальные крестообразные структуры из Мо и Nb. Сначала с помощью электронно-лучевой литографии и ионного травления изготавливались мостики из эпитаксиальных пленок Мо, имевших различные значения RRR, т.е. различные остаточные длины пробега. Затем с помощью электронно-лучевой литографии и процедуры lift-off поперек первого мостика изготавливался второй мостик из поликристаллического Nb. Соответственно, пробеги в таком мостике были малы, меньше ширины структуры. Были изготовлены несимметричные крестообразные структуры, в которых нижний эпитаксиальный Мо мостик имел значение RRR равное 18 или 5,5.

Вольт-амперные зависимости таких структур в изгибной геометрии показаны на Рисунке 3.42а. Как видно из рисунка, при комнатной температуре зависимость для Мо с RRR=18 (оцениваемая остаточная ДСП 540 нм) положительная и линейная (перевернутые треугольники). Для такой структуры остаточная ДСП электронов

превышала ширину изготовленной структуры (w = 400 нм). При температуре 9,5 К ВАХ имеет необычный вид с минимумом, сдвинутым в область положительных токов. Как видно, левая часть кривой имеет отрицательный наклон, что должно означать проявление баллистики в случае, когда инжекция электронов в крестообразную структуру происходит из монокристаллического Мо электрода с большими длинами пробега. И этот случай аналогичен отрицательному изгибному сопротивлению баллистической Мо крестообразной структуры, рассмотренной в этом разделе ранее. Причем отрицательный наклон зависимости сохраняется примерно до 0,5 мА и в случае смены направления тока, хотя виден постепенный переход от отрицательной к положительной ветке вольт-амперной зависимости.

В случае использования в качестве первого мостика Mo c RRR=5,5, т.е. когда оцениваемая длина пробега в 165 нм недостаточна для баллистического пролета электронов, ВАХ положительна во всем диапазоне исследованных токов. Однако в случае инжекции из монокристаллического Mo электрода видно существенное отклонение от линейной зависимости.

Из полученных результатов видно, что на проявление нелинейных зависимостей, в том числе отрицательной части вольт-амперной характеристики, оказывает существенное влияние как различие в материалах первого и второго мостиков, связанное, с различием работ выхода Мо и Nb (которое составляет ~ 0,5 эВ), так и наличие баллистических электронов. Как видно, полученные зависимости показывают «диодный эффект», не характерный для металлов, проявляющийся в асимметрии ВАХ и зависящий как от температуры, так и ДСП электронов в Мо части структуры. Такой «диодный эффект» связан с чувствительностью баллистических электронов к контактному потенциалу между Мо и Nb и зависит от направления тока, протекающего через контакт.

Так необычные вольт-амперные зависимости показывают же такие при температуре 4,2 К, эпитаксиальные структуры когда Nb переходит В (Рисунок 3.426), сверхпроводящее состояние В отличие структур OT ИЗ поликристаллических Мо и Nb. На ВАХ видны необычные области с отрицательным сопротивлением при небольших токах, но для поликристаллической структуры отрицательного сопротивления не наблюдается.

Таким образом, показана возможность реализации баллистического предела в электронном транспорте в изготовленных крестообразных наноструктурах на основе эпитаксиальных пленок Мо, а также впервые - для гетероэпитаксиальных пленок Мо и Nb, в которых, при понижении температуры от комнатной до гелиевой, изгибное сопротивление меняет знак и становится отрицательным. Показана возможность реализации планарного баллистического андреевского интерферометра: впервые показано, что дифференциальные вольт-амперные кривые в S(Nb)-N(Mo)-S(Nb) структурах, где в качестве нормальной части используются эпитаксиальные пленки Мо с большими длинами пробега, имеют тот же вид, что и аналогичные образцы с двумерным электронным газом полупроводниковых гетероструктур.

Полученные зависимости еще раз подтверждают баллистические свойства (большие длины свободного пробега электронов) исследованных эпитаксиальных пленок. Кроме того, электронный транспорт во многом определяется состоянием границы раздела между различными металлами, в том числе между нормальной и сверхпроводящей пленками. Для детального изучения происходящих при этом процессов необходимо тщательно контролировать состояние интерфейса в таких гибридных структурах, от состояния которого могут зависеть электронно-транспортные свойства таких систем.

Таким образом, встроенные потенциалы играют существенную роль не только в случае высококачественных пленочных структур, но и в баллистических наноструктурах.

Новые необычные свойства наноструктур на основе высококачественных эпитаксиальных металлических пленок по сравнению с ранее изучавшимися наноструктурами из поликристаллических металлических пленок требуют целенаправленного и всестороннего исследования. Однако, исследование таких структур и объяснение происходящих в них эффектов выходит за рамки данной работы.

Для проведения экспериментов по фокусировке электронов была изготовлена планарная структура Мо (001), показанная на Рисунке 3.43а [331]. Пленочная структура Мо толщиной 200 нм, отображаемая в виде светло-серой области в верхней правой половине микрофотографии, подключена к четырем выводам, используемым как токовые (вывод 1 или 2) и потенциальные контакты (выводы 3 и 4). Другой токовый электрод схематично показан в верхней части рисунка. Переменный ток прикладывался
к выводу 1 или 2, при этом измерялось напряжение (сопротивление) между выводами 3 и 4 в зависимости от магнитного поля. Оцениваемая остаточная ДСП в этой структуре составляла $l_{eff} \sim 2000$ нм.



Рисунок 3.43 – Структура из монокристаллического Мо, схема подключения, номера электродов и траектория фокусировки электронов (а). Антисимметричная часть сопротивления R = R(H)–R(–H), когда контакты 1 (кривая 1) или 2 (кривая 2) используются как инжектирующие электроды (б).

Ha Рисунке 3.436 показана антисимметричная составляющая магнитосопротивления R = R(H) - R(-H) (разность использовалась для подавления большого фона), когда вывод 1 (кривая 1) или вывод 2 (кривая 2) используется как токовые. В обоих случаях за пиком следует падение сопротивления ΔR . Возникновение отрицательного пика, когда вывод 1 используется как инжектирующий электрод при *H*~1,7 Тл, совпадает с возникновением положительного пика, когда вывод (2) используется как инжектирующий. Это может быть качественно объяснено, если предположить, что коллимированный пучок электронов выходит из инжектора, как показано на Рисунке 3.43а стрелкой между выводами 1 и 4. Для простоты рассмотрим здесь, что зонная структура изотропна, так что траектории электронов в плоскости являются круговыми, перпендикулярными приложенному полю. Инжектированные электроны отклоняются магнитным полем и могут быть направлены к выводу (4), соединяющему положительный вход вольтметра (см. Рисунок 3.43а), или, при большем

поле, к другому выводу (3), который является отрицательным входом вольтметра, в результате чего получаются два сигнала противоположных знаков. В этом случае значения магнитного поля при положительном и отрицательном сигналах на кривой (1) соответствуют циклотронному радиусу, равному половине расстояния между контактами 1 и 4 и 1 и 3 соответственно. Аналогично, значения магнитного поля при положительном и отрицательном пиках на кривой (2) соответствуют циклотронному радиусу, равному половине расстояния между контактами 2 и 4 и 2 и 3, соответственно. Совпадение пиков при $H \approx 1.7$ Тл является результатом одинакового расстояния между вводами и выводами. Исходя из этого, циклотронуый радиус оценивается в 1,4 мкм при H = 1 Тл, что соответствует порядку величины, ожидаемому исходя из эффективных масс и скоростей Ферми зонной структуры Мо. Например, используя параметры сфероида, который является частью долины «электронного валета» зонной структуры [332], получается циклотронный радиус около 1,6 мкм при H = 1 Тл.

В упрощенной модели амплитуда пиков должна уменьшаться по мере увеличения межконтактного расстояния, при этом длина затухания близка к эффективной ДСП. Последнее является следствием преобладающего рассеяния электронов под большими углами. Однако такой подход не объясняет, почему отрицательный пик кривой 1 и положительный пик кривой 2 обладают разными амплитудами, в то время как они соответствуют траекториям одинаковой длины. Можно предположить, что профиль пика несимметричен, и перекрытие положительного и отрицательного пиков конкретной кривой делает неправильным этот упрощенный амплитудный анализ. Поэтому для количественного объяснения кривых необходим более тщательный подход, основанный на моделировании методом Монте-Карло, учитывающий характеристики коллимированного электронного пучка, его дисперсию и многотерминальную геометрию структуры.

3.5. Эпитаксиальные вольфрамовые наноструктуры на подложках MgO/GaAs (001): температурные эффекты при баллистическом переносе электронов

Метод импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме был использован для выращивания пленок W на подложке GaAs последовательным импульсным лазерным осаждением MgO и W на стабилизированной мышьяком подложке GaAs (001) с реконструированной поверхностью типа 2×4, выдержанной при температуре 450 °C [333; 334]. Далее был выполнен процесс субтрактивной электронной литографии.

ДБЭ изображения (Рисунок 3.44б) для W/MgO/GaAs вдоль осей [100] и [110] GaAs показали дифракционную картину, характерную для двумерной дифракции с вытянутыми рефлексами, типичными для высококачественных монокристаллических пленок и соответствующими кубической и ОЦК решеткам, соответственно, с осью [001] вдоль нормали к подложке в обоих случаях. В плоскости пленки ориентация слоя MgO (001) соответствовала ориентации подложки GaAs (001), тогда как слой W (001) был повернут на 45° в плоскости (в соответствии с предыдущими результатами для пленки MgO (001), выращенной на GaAs (001) [335; 336], и для слоя W (001), выращенного на подложке GaAs (001), и для пленки W (001), выращенной на подложках MgO (001) [148; 333]. Более подробно процесс получения описан в Главе 2. Схема структуры показана на Рисунке 3.44а.

Результаты ДБЭ также были подтверждены рентгеновскими дифракционными измерениями. θ -2 θ сканы для симметричных пиков и φ -сканы для асимметричных пиков, показали наличие одной ориентации как для металлических, так и для оксидных слоев. Кривая качания для W (200) обычно составляла 0,5°, а ширина пика W (220) при φ -сканировании обычно составляла 0,7°.

Сканирующий атомно-силовой микроскоп (ACM) использовался ex-situ для измерения шероховатости поверхности эпитаксиальных слоев W. Было обнаружено, что структуры W/MgO/GaAs со слоем MgO толщиной 10 нм имеют малую шероховатость поверхности, приближающуюся к шероховатости MgO/GaAs. Среднеквадратичная шероховатость и корреляционная длина пленок W близки к 0,3 нм и 15 нм соответственно. ACM- изображения поверхности вольфрамовой пленки толщиной 80 нм показаны на Рисунке 3.44в для буферных слоев MgO толщиной 1 нм (слева) и 10 нм (справа).

Такие монокристаллические слоистые структуры с малой шероховатостью были использованы для изготовления металлических наноструктур. Они были получены методом субтрактивной электронной литографии, включая создание наномаски из Al, а также ионное травление [23]. Структуры в виде мостиков и крестов с толщиной 80 нм были изготовлены на одном чипе (см. Рисунок 3.45).



Рисунок. 3.44 – Схема слоистой структуры пленки W/MgO, эпитаксиально выращенной на подложке GaAs (001) (a). ДБЭ изображения для слоев W (001) и MgO (001) вдоль осей [100] (слева) и [110] (справа) подложки GaAs (б). АСМ-изображения поверхности вольфрамовой пленки толщиной 80 нм показаны вверху (в) для буферных слоев MgO толщиной 1 нм (слева) и 10 нм (справа).

Центральная линия мостиковой наноструктуры проходила вдоль оси [100], а плечи креста шириной 400 нм - вдоль осей [100] и [010] вольфрамовой пленки. Большая ширина мостика (900 нм) была использована для уменьшения рассеяния электронов на боковых стенках. Для измерения электросопротивления структур были выполнены измерения четырехточечным методом. Схема подключения источника тока и вольтметров также показана на том же рисунке. В рамках одного эксперимента синхронно измерялись как сопротивление мостика, так и сопротивление креста, в то время как температура образца снижалась с 295 до 4,2 К.

184



Рисунок 3.45 – Изображение в сканирующем электронном микроскопе наноструктуры с толщиной W 80 нм. Ширина плеча составляет 400 нм для креста и 900 нм для мостика. Центральная горизонтальная ось проходит вдоль W [100]. Показаны схема соединения источника переменного тока и микровольтметров с крестом (V_v) и мостиком (V_x).

Экспериментально измеренная температурная зависимость сопротивления мостиковой структуры $R_{bridge}(T)$ была использована для определения зависимости ДСП электронов мостиковой структуры $l^*(T)$ от температуры. Значение ДСП пропорционально электронной проводимости и определяется следующим уравнением:

$$\frac{l(T)}{l(295K)} = \frac{\sigma(T)}{\sigma(295K)} = \frac{R_{bridge}(295K)}{R_{bridge}(T)}$$
(3.6)

где $\sigma(295 \text{ K}) = 1/5,4 \text{ мкОм} \times \text{см и } l^*(295 \text{ K}) \approx 40 \text{ нм}$ - проводимость и ДСП электронов при комнатной температуре [152; 317; 331] соответственно. Зависимость $l^*(\text{T})$ для мостика от температуры представлена на вставке на Рисунке 3.46, и, хорошо видно, что она имеет вид, характерный для металлического типа проводимости. Эта зависимость соответствует зависимости для объемного монокристалла вольфрама в диапазоне высоких температур (77-295 K), где преобладает электрон-фононное рассеяние. В диапазоне низких температур как проводимость мостика, так и связанный с ним ДСП достигали насыщения, которое определялось поверхностным рассеянием.

Благодаря высокому качеству кристаллической структуры пленки и малой шероховатости поверхности наноструктур остаточная ДСП достигала 760 нм при низких температурах и превышала толщину вольфрамовой пленки и ширину плеча

креста примерно на порядок и почти в два раза, соответственно. Экспериментально измеренное сопротивление мостика также использовалось для определения его сопротивления на квадрат $R_{\Box}(T) = R_{bridge}(T) \times W_{bridge}/L_{bridge}$, где W_{bridge} и L_{bridge} - ширина и длина мостика, соответственно. Чтобы определить, насколько сильно баллистические эффекты влияют на транспортные свойства монокристаллической вольфрамовой наноструктуры, были использованы измерения изгибного сопротивления ДЛЯ крестообразных наноструктур. Ранее измерения изгибного сопротивления были для исследования 2D электронного газа как полупроводниковых выполнены гетероструктур [77; 78; 337; 338] с высокой подвижностью, так и объемного монокристалла Al [339], где были обнаружены большие геометрические И мультитерминальные эффекты, возникающие в результате баллистического переноса электронов.

Основываясь на экспериментально полученном *l**(T), можно связать температурную зависимость ДСП электронов с шириной плеча наноструктуры. Температурные эксперименты с ДСП возможны для металлических проводников в широком диапазоне температур, но не для полупроводниковых гетероструктур, имеющих дополнительную температурную зависимость концентрации носителей.

На Рисунке 3.46 показано соотношение экспериментально найденных изгибного сопротивления креста к сопротивлению на квадрат мостика (R_b/R_{\odot}) в зависимости от сопротивления на квадрат мостика (R_{\odot}) (светлые кружки) при снижении температуры образца от 295 до 4,2 К. Сопротивления креста и мостика на квадрат были пропорциональны друг другу в диффузионном пределе, их соотношение было постоянным и равным 0,204. Однако экспериментальная зависимость отклонялась от такого поведения ниже 80 К. Такое отклонение становилось более отчетливым при более низких температурах, и, примерно при 50 К, когда ДСП приближалась к ширине плеча 400 нм (см. вставку на Рисунке 3.46), изгибное сопротивление стало отрицательным. Это означает, что нелокальный эффект возникал из-за того, что ток не следовал распределению электронов. Из-за крестообразной геометрии баллистические электроны давали нелокальные эффекты в электронной проводимости.

186



Рисунок 3.46 – Отношение изгибного сопротивления креста к сопротивлению на квадрат мостика в зависимости от сопротивления на квадрат мостика в диапазоне температур образца (295-4,2 К). Светлые кружки - экспериментальные данные; сплошная кривая наилучшим образом соответствует формуле $R_b / R_{\Box} = A + Be^{-R_{\Box}/R_1}$. Экспериментальная зависимость ДСП, найденная из уравнения (3.6) показана на вставке.

Наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных дает формула: $R_b / R_{\Box} = A + Be^{-R_{\Box}/R_{I}}$ (3.7),

где подгоночные параметры равны: A = 0,204, B = -2,7 и $R_1 = 0,03062$ Ом.

Было проведено моделирование диффузионного переноса электронов в плоской проводящей области креста (Рисунок 3.47). Удельная электропроводность считалась независимой как от координат, так и от направления тока. Было решено уравнение Лапласа для потенциала внутри креста. Равенство потенциальной производной нулю в направлении, перпендикулярном кресту, было принято в качестве граничных условий, за исключением границ плеч 1 и 4. На этих границах были установлены потенциалы $\varphi_1 = 1$ В и $\varphi_4 = 0$ В. В результате расчета было получено распределение потенциала в кресте, показывающее, что отношение $R_b/R_{\Box} \approx 0,2207$. Это значение очень близко к экспериментально найденному значению параметра *A*. Этот параметр не зависел от удельной электропроводности, а также от толщины пленки и ширины плеча креста, как показало моделирование. Поскольку потенциал φ_1 был больше потенциала φ_2 , при

математическом расчете изгибного сопротивления $R_b = (\varphi_1 - \varphi_2)/I$ в диффузионном режиме было положительным.

Для проведения анализа в баллистическом режиме использовалось уравнение Ландауэра-Буттикера для креста [337]:

 $R_b = R_0 (T_b - T_F) / (4T_b (T_b + T_F)) = R_0 (1 - t) / (4T_b (1 + t))$ (3.8),

где баллистическое сопротивление равно $R_0 = h/(2e_2N_{tr})$,

 N_{tr} - количество проводящих каналов в выводах,

 T_b и T_F - вероятности прохождения для изгибного и прямого переноса электронов в кресте и $t = T_F/T_b$.



Рисунок 3.47 – Моделирование диффузионного транспорта в крестообразной структуре, где изгибное сопротивление $R_b = (\varphi_1 - \varphi_2)/I$, *I* - ток, протекающий от $\varphi_4 \ \kappa \ \varphi_3$. Линии обозначают распределение тока, а цветовая гамма показывает распределение потенциала в кресте.

(3.9).

В баллистическом режиме, когда ДСП была сопоставима или превышала ширину плеча креста, T_F становился больше, чем T_b , и изгибное сопротивление становилось отрицательным. Для t >> 1 это получается из уравнения (3.8):

$$R_b = -R_0/(4T_b)$$

Для отношения сопротивлений R_b/R_0 из (3.6) и для отношения $R_0/R_{\Box} = \pi l^*/3W_c$ получается:

$$R_b/R_{\Box} = -\pi \, l^*/(12W_c T_b), \tag{3.10},$$

где *W*_c - ширина плеча креста.

Предположив, что уравнение (3.10) может описывать отклонение R_b/R_{\Box} в баллистическом режиме от отклонения в диффузионном режиме, экспериментальные данные, представленные на Рисунке 3.46, были перестроены так, как показано на Рисунке 3.48.

Как видно из Рисунка 3.48, это отклонение хорошо подгоняется в диапазоне более чем два порядка с использованием линейной зависимости по логарифмической шкале. Если оценить отношение R_0/R_1 к W^*/l^* (где W^* - некоторая характерная длина), то оказывается, что оно близко к ширине плеча, согласно данным для комнатной температуры. $R_{\Box} = 5,4$ мкОм×см / 80 нм = 0,675 Ом, $W^* = R_{\Box} l^*/R_I = 0,675 \times 40 / 0,03062 =$ 882 нм $\approx 2 W_c$. Существует также некоторое отклонение параметра $A = R_b/R_{\Box}$ (295 K) = 0,204, используемого в подгонке (уравнение (3.7) от смоделированного значения A = 0,2207. Этот факт можно объяснить либо малым влиянием баллистических эффектов, либо, что более вероятно, неидеальным определением геометрических форм креста и мостика, использованных в эксперименте.

Полученные результаты дают возможность рассчитать R_b/R_{\Box} в более широком диапазоне температур, толщин пленок и ширины креста:

$$R_{b} / R_{\Box} = A - f \left(W_{c} / d \right) e^{-W_{c} / l (d, W_{c}, T)}$$
(3.11)

где некоторая функция $f(W_c/d) = -B = 2,7$ с соотношением ширины плеча креста и к толщине пленки $W_c/d = 5$. В соответствии с равенством (3.8) отношение R_b/R_{\Box} становится отрицательным когда ДСП (*l*) увеличивается поскольку $f(W_c/d) >> A$.



Рисунок 3.48 – Зависимость (0,204- R_b/R_{\Box}) от R_{\Box} , где R_b/R_{\Box} и R_{\Box} экспериментальные данные (кружки), а сплошная линия подгонка с помощью 2,7 exp(- $R_{\Box}/0,03062$).

Уравнение (3.11) можно объяснить, рассматривая модель электронов как бильярдных шаров, использованную в работах [77; 337]. Плотность вероятности рассеяния в момент времени *t* может быть найдена из распределения Пуассона $p(t)dt = (l/\tau)e^{-t/\tau}dt$, где τ - время свободного пробега электрона. Переходя от времен к длинам, можно рассчитать вероятность прохождения электроном расстояния, равного ширине плеча, без рассеяния и оценить баллистическое изгибное сопротивление креста. Следовательно, отношение $T_b/l^*(d, W_c, T)$ определяется экспоненциальным затуханием распределения Пуассона [78, 337].

Предположив, что правило Маттиссена справедливо, эффективная длина свободного пробега для конкретной наноструктуры может быть аппроксимирована

суммой обратных ДСП, принадлежащих различным каналам рассеяния. Использовалось следующее приближение:

$$\frac{1}{l(d,W_c,T)} = \frac{d+d_0}{10d^2} + \frac{k}{W_c} + \frac{1}{l_b} + \frac{1}{l_T}$$
(3.12), где:

первый член в правой части уравнения определяется по скорости рассеяния
 электронов на шероховатости поверхности пленки с учетом волноводного эффекта для
 тонких пленок (для вольфрамовой пленки d₀ = 30 нм) [52];

- второй член определяется рассеянием электронов на боковых стенках структуры (для вольфрама $k \approx 0,2$ [305];

- третий член определяется по рассеянию электронов на статических дефектах в объеме пленки, которым можно пренебречь для высококачественных пленок, и

- четвертый член в основном обусловлен электрон-фононным рассеянием, который можно найти из зависимости от температуры *l** (вставка на Рисунке 3.46).

Подставив (3.12) в уравнение (3.11) можно оценить R_b/R_{\Box} в зависимости от ширины плеча креста для различных аспектных соотношений $a = W_0/d$ и температур образца. Результаты для Т = 293 К представлены на Рисунке 3.49, где было использовано для аспектных соотношений a = 2, 3, 4 и 5 то же значение $f(W_o/d) = 2, 7$. Следует отметить, что оценки средней длины свободного пробега для W в литературе различаются от 2 до 54 нм. [149]. Рассмотрим два случая: когда эффективная средняя длина свободного пробега электронов составляет 40 нм [152, 314] (Рисунок 3.49а) или 19,1 нм [149, 154] (Рисунок 3.49б). На Рисунке 3.49 показано, что существует количественная разница в результатах; однако в обоих случаях кривая 1 переходит в область отрицательных значений в диапазоне $W_c = 10-40$ нм. На Рисунке 3.49 также показано, что меньшие аспектные соотношения W_c/d дают большие баллистические и нелокальные эффекты, проявляющиеся в виде отклонения R_b/R_{\Box} от величины 0,2207, характерной для диффузионного предела. Это отклонение может быть значительным при $W_c \approx 10$ нм, и даже при комнатной температуре может наблюдаться отрицательные R_b/R_{\Box} . Кроме того, этот эффект не монотонно зависит от ширины плеча креста. Это связано с немонотонной зависимостью показателя степени в экспоненциальной зависимости в уравнении (3.11):

$$\frac{W_c}{l(W_c/a, W_c, T)} = \frac{a^2 d_0}{10W_c} + (k + \frac{a}{10}) + (\frac{1}{l_b} + \frac{1}{l_T})W_c$$
(3.13)

где $a = W_c/d$.

Показатель степени (уравнение (3.12)) имеет экстремум при:



Рисунок 3.49 – Расчеты с использованием уравнений (3.11) и (3.12) зависимости R_b/R_{\Box} от ширины плеча W_c креста при температуре образца T = 293 К. W_c/d равно 2, 3, 4 и 5 для кривых 1-4 соответственно. (а) $l^* = 40$ нм и (б) $l^* = 19,1$ нм.

Путем подстановки параметров в уравнение (3.13) подсчитано, что $W_{ext} \sim 10-60$ нм. Здесь следует отметить, что центральная часть креста не имеет «ширины». Как результат подстановка ширины плеча в уравнение (3.12) (второй член в правой части уравнения) переоценивает рассеяние электронов на боковых стенках. Однако, как следует из уравнения. (3.13) поправка мала для $k \sim 0,2$.

Таким образом, высококачественные пленки W толщиной d = 80 нм были выращены путем последовательной эпитаксии слоев MgO (001) и W (001) на подложке GaAs (001) методом импульсного лазерного осаждения. Из них с использованием субтрактивной литографии были изготовлены монокристаллические многотерминальные вольфрамовые наноструктуры на подложках MgO/GaAs (001). Температурная зависимость электронной проводимости наноструктур мостикового типа показала, что они относятся к высококачественным металлическим проводникам. Высокое качество кристаллической структуры и малая шероховатость поверхности пленок позволила ДСП электронов в них достичь 760 нм при низких температурах, что превышает толщину вольфрамовой пленки на порядок и ширину поперечного сечения структуры в несколько раз. Для многотерминальных крестообразных наноструктур из W (001) с шириной плеча $W_c = 400$ нм наблюдались при температуре ниже T = 80 K сильные нелокальные эффекты, возникающие в результате баллистического переноса электронов. Эти эффекты могут быть объяснены экспоненциальной зависимостью вероятности прохождения от средней длины свободного пробега электрона. С помощью моделирования предсказано, что баллистические эффекты могут быть значительными даже при комнатной температуре в наноструктурах такого типа, когда ширина плеча W_c приближается к 10 нм и для соотношения сторон $W_c/d \sim 1$.

ГЛАВА 4. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Перед изготовлением микро и наноструктур на основе пленок ферромагнитных металлов Fe и Ni необходимо было провести систематические исследования эпитаксиального роста эпитаксиальных пленок Fe и Ni и их свойств, оптимизировать параметры ростового процесса и убедиться, что такие пленки обладают необходимыми свойствами для ИХ дальнейшего использования. Для выращивания пленок ферромагнитных металлов были выбраны подложки из сапфира R-, А- и С- ориентаций, которые могут дать различные кристаллографические ориентации для эпитаксиальных пленок этих металлов. Необходимо было добиться структурного совершенства в объеме пленок и малой шероховатости ее поверхности, а также максимально возможных ДСП электронов. Как и в случае с пленками тугоплавких металлов, после выращивания проводились температурные измерения сопротивления пленок пленок И ЛЛЯ характеризации их качества использовался параметр RRR, чувствительный к дефектам кристалла всех типов. Основные результаты опубликованы в работах [303; 340-349].

4.1. Структуры на основе никеля

4.1.1. Пленки никеля на А-плоскости сапфира

Поскольку для металлов произведение $\rho \times L_{eff}$ - есть константа, не зависящая от температуры [3] (где ρ - удельное сопротивление, а L_{eff} - ДСП (транспортная длина) в металле), то, зная длину свободного пробега электронов при комнатной температуре, можно легко вычислить остаточную длину свободного пробега электронов. ДСП в объемном никеле высокого качества определяется электрон-фононным взаимодействием и составляет величину около l_r =13 нм при комнатной температуре [2].

При выращивании пленок никеля толщиной 170 нм на А-плоскости сапфира эффективная остаточная ДСП электронов (L_{eff}) в пленках Ni возрастает с увеличением температуры роста пленок от комнатной до приблизительно 270 °C (Рисунок 4.1). Максимум значений (более 600 нм) достигается при температуре роста пленки 270 °C. При дальнейшем увеличении температуры роста до 750 °C происходит уменьшение L_{eff} ,

свидетельствующее о возрастании плотности дефектов, но пленки остаются всегда электропроводящими.

Для пленок никеля толщиной 170 нм на А-плоскости сапфира, выращенных при температурах 150-600 °C, удельное сопротивление при комнатной температуре составляет 7,6-7,8 мкОм×см, что близко к удельному сопротивлению объемного материала [110] и отличается от объемного значения менее чем на 10 % и может быть связано с точностью определения геометрических размеров.

Рисунок 4.1 – Зависимость *L*_{eff} от температуры роста выращенных пленок: (белые кружки) - никеля толщиной 170 нм на А-плоскости сапфира;. (белые квадраты) - никеля толщиной 60 нм на А-плоскости сапфира; (черные треугольники) - никеля толщиной 60 нм на А-плоскости сапфира с подслоем Мо толщиной 5 нм .



Удельное сопротивление увеличивается до 17 мкОм×см при температуре роста пленки 750 °С и до 10 мкОм×см при выращивании пленок при комнатной температуре. При температуре жидкого гелия в выращенных пленках остаточная ДСП электронов может превышать 600 нм, что вполне пригодно для изготовления баллистических планарных наноструктур с литографическим разрешением лучшим 600 нм.

В пленках Ni толщиной 60 нм, выращенных на A-плоскости сапфира при различных температурах, рассчитанная ДСП электронов начинает расти от комнатной температуры и достигает максимума при 270 °C, как и в пленках толщиной 170 нм. При дальнейшем повышении температуры роста значение L_{eff} резко падает, и пленки становятся непроводящими при температурах выше 400 °C (Рисунок 4.1).

Для сравнения пленки Ni выращивали на сапфировых подложках с подслоем Mo толщиной 5 нм, предварительно выращенным *in situ* при температуре 350 °C. Температурная зависимость L_{eff} для пленок на A-плоскости сапфира имеет отчетливый максимум примерно при 200 °C, за которым следует снижение значения L_{eff} . Максимальное значение достигается при более низких температурах роста, чем в случае роста на A-плоскости сапфира без подслоя Mo, а значение L_{eff} близко, хотя и меньше, к максимальному значению для роста на А-плоскости сапфира без подслоя Мо (Рисунок 4.1).

При относительно небольшой толщине пленки и большой ДСП электронов проводимости, внешняя поверхность пленки вместе с дефектами кристаллической структуры в объеме пленки могут существенно влиять на проводимость. Зависимость L_{eff} пленок Ni, выращенных при 270 и 200 °C, от толщины показана на Рисунке 4.2a, а удельного сопротивления пленок Ni, выращенных при 270 °C от толщины показана на Рисунке 4.26. При толщине пленки менее 30 нм, пленки Ni не являются сплошными и, следовательно, являются непроводящими. В диапазоне толщин 30-170 нм L_{eff} имеет квазилинейную зависимость.



Рисунок 4.2 – а) Зависимость *L*_{eff} от толщины для пленок Ni, выращенных при температурах 270 °C (квадраты) и 200 °C (кружки). б) Зависимость удельного сопротивления пленок Ni при комнатной температуре (черные квадраты) и при температуре жидкого гелия (белые квадраты) от толщины (пленки выращены при температуре 270 °C).

Удельное сопротивление пленок при комнатной температуре приближается к табличному значению для объемных монокристаллов при толщине пленки более 80 нм (Рисунок 4.26). Форма кривой типична для размерной зависимости проводимости от толщины. Но ее анализ затруднен из-за неоднородного характера (несплошности) пленок Ni при малых толщинах.

В пленках Ni толщиной 170 нм на A-плоскости сапфира, выращенных в диапазоне температур 20-610 °C, разница $\rho(300 \text{ K}) - \rho(4,2 \text{ K})$ близка к постоянному значению (с точностью 5 %) и увеличивается в 2 раза при 750 °C (Рисунок 4.3). Разница $\rho(300 \text{ K})$ -

 $\rho(4,2 \text{ K})$ в пленках Ni, выращенных при 270 °C, является постоянной в диапазоне толщин 80-170 нм и увеличивается до 50 % и 200 % при уменьшении толщины Ni до 50 и 45 нм соответственно (Рисунок 4.3 (вставка)). Такие отклонения в несовершенных пленках объясняются несплошным и неоднородным характером пленок, выращенных в этих условиях, но не влияют на представление об относительном качестве пленок. Очевидно, что такие пленки не подходят для изготовления баллистических структур.

Также пленки Ni различной толщины были выращены при температуре 200 °C. Обнаружено, что для них минимальная толщина, при которой пленки Ni начинали проводить ток, составляла 17 нм. Эта толщина меньше, чем у пленок, выращенных при температуре 270 °C, как и следовало ожидать. Величина L_{eff} для пленок, выращенных при более низких температурах, выше вплоть до толщин 50 нм. Очевидно, структура высокотемпературных пленок становится более совершенной по мере увеличения их толщины и, таким образом, L_{eff} становится больше.



Рисунок 4.3 – Температурная зависимость ρ(300 K) - ρ(4,2 K) пленки Ni толщиной 170 нм, выращенной на А-плоскости сапфира. На вставке: Зависимость ρ(295K) - ρ(4,2K) от толщины пленок Ni, выращенных при 270 °C.

Другим важным для изготовления наноструктур параметром выращенных пленок является морфология их поверхности. Морфология поверхности пленок никеля толщиной 170 нм представлена на Рисунке 4.4а-е для различных температур роста пленок (а) 100 °C, (б) 140 °C, (в) 270 °C, (г) 340 °C, (д) 410 °C и (е) 610 °C. Размер сканируемой поверхности 3х3 мкм². Для малых температур роста 100-150 °C, поверхность выращенных пленок имеет зеренную структуру с характерным размером зерна около 100 нм. Размер кристаллитов постепенно увеличивается с увеличением температуры и, при температуре около 270 °C, появляется шестиугольная огранка, что должно свидетельствовать об очевидном росте пленок ГЦК Ni (111). При более высоких температурах роста появляются шестиугольные поры. Поверхность между порами

может быть достаточно гладкой, и на поверхности отчетливо проявляются плоскости роста, имеющие трехосную симметрию, что также свидетельствует о росте ГЦК никеля ориентации (111). Максимальная глубина пор может достигать 18 нм, что составляет около 10 % от толщины выращенной пленки.



(a)

(б)

(B)



Рисунок 4.4 – Поверхность (3×3 мкм²) пленок Ni толщиной 170 нм, выращенных при температурах: (а) 100 °C, (б) 140 °C, (в) 270 °C, (г) 340 °C, (д) 410 °C и (е) 610 °C.

На Рисунке 4.5а показана одна из характерных пор в Ni пленке и ее профиль вдоль направления, показанного линией (Рис. 4.5б). Как видно, кантилевер свободно может прописать профиль такой поры. Пора имеет ступенчатое строение, и глубина ступенек составляет 12 и 7 нм. Вероятно это означает, что пора не пронизывает всю толщину выращенной пленки и является результатом неполной коалесценциирекристаллизации. Такая морфология свидетельствует о проявлении эффекта Зенона, когда коалесценция больших островков не произошла полностью и заполнение оставшихся пустот при наличии барьера ЭШ может происходить только за счет вновь поступающих атомов. То есть пустоты в пленке будут оставаться сколь угодно долго.



Как раз большая температура роста в данном случае способствует образованию именно больших островков-зародышей, для которых коалесценция не завершается полностью.

Рисунок 4.5 – Характерная пора в пленке Ni (а) и ее профиль (б).



Рисунок 4.6 – Среднеквадратичная шероховатость *W* пленок Ni, выращенных на А-плоскости сапфира: (черные кружки) - толщиной 170 нм, (белые кружки) - толщиной 60 нм, (белые квадраты) - толщиной 60 нм на подслое Мо (с толщиной подслоя 5 нм, выращенном при 350 °C).

Среднеквадратичная шероховатость выращенных пленок Ni толщиной 170 нм в зависимости от температуры роста показана на Рисунке 4.6. Видно, что шероховатость пленок сначала возрастает с температурой до температуры порядка 170 °C, где достигает максимума около 4 нм. При дальнейшем увеличении температуры в диапазоне 270-340 °C имеется локальный минимум шероховатости 1,9-2,1 нм. При более высоких температурах шероховатость снова резко возрастает. Среднеквадратичная шероховатость пленок Ni толщиной 60 нм аналогична шероховатости пленок толщиной 170 нм, достигая максимума при 120 °C, уменьшаясь до локального минимума при 200 °C и затем резко увеличиваясь до 30 нм при 410 °C, причем увеличение вызвано образованием отдельных (разделенных) трехмерных островков, подобных тем, которые наблюдались в более ранней работе [350].

На Рисунке 4.6 также показана температурная зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок Ni толщиной 60 нм, выращенных на A-плоскости сапфира с подслоем Mo. Среднеквадратичная шероховатость уменьшается с повышением температуры роста и при 200-300 °C становится приблизительно постоянной. При температуре 200-300 °C эти пленки имеют небольшую шероховатость, а при температуре 310 °C они становятся сплошными без видимых пор (Рисунок 4.76) в отличие от пленок никеля на A-плоскости сапфира без подслоя молибдена (Рис. 4.7а).



Рисунок 4.7 – Поверхность пленок Ni толщиной 60 нм, выращенных на А-плоскости сапфира (а без и (б) с подслоем Мо).

Эволюция морфологии поверхности пленки в зависимости от толщины показана на Рисунке 4.8а-г. Все пленки выращивали при температуре 270 °С. Пленка толщиной 12 нм состоит из отдельных кристаллитов, не соединенных друг с другом. Как результат пленка не проводит электрический ток. Когда толщина пленки увеличивается до 20 нм, начинается коалесценция, но кристаллиты все еще не полностью соединены друг с другом. В результате пленка, по прежнему, не проводит электрический ток. Постепенная коалесценция-рекристаллизация растущей пленки происходит при дальнейшем росте пленки. Очевидно, начинают расти новые кристаллиты с осью симметрии шестого порядка. Среднеквадратичная шероховатость поверхности увеличивается с увеличением толщины пленки.

Для количественной характеризации морфологии поверхности пленок использовались среднеквадратичная шероховатость *W*, корреляционная длина *L*_c, а

также спектр плотности флуктуации (СПФ). СПФ рассчитывался из АСМ скана поверхности z(r) с помощью численного преобразования Фурье.



Рисунок 4.8 – Поверхность пленок Ni (3×3 мкм²), выращенных при температуре 270 °C, толщиной: а) 12 нм, б) 20 нм, в) 50 нм, г) 90 нм.

С использованием теории формирования поверхности пленки в процессе роста было показано, что поверхность выращенной пленки может представлять собой самоаффинный фрактал [69]. Это означает, что для любого участка поверхности, независимо от размеров, рельеф будет по виду одинаков. Количественно при больших qрельеф характеризуется зависимостью $\langle C\Pi \Phi \rangle \sim q^{-2-2H}$, где $0 \le H \le 1$ - показатель Херста (показатель шероховатости), показывает степень нерегулярности поверхности. Он связан с фрактальной размерностью соотношением H = 3-D, чем глаже поверхность, тем он больше. В этом случае электроны будут с большей вероятностью рассеиваться на дефектах поверхности на большие углы, чем при гауссовом СПФ. Поэтому знание вида функции СПФ дает дополнительную информацию о свойствах поверхности пленок. На Рисунке 4.9а показаны усредненные по углу СПФ подложки и никелевых пленок, выращенных при разных температурах. Видно, что амплитуда флуктуации рельефа поверхности в целом увеличивается с увеличением температуры роста. Кривые СПФ в логарифмических координатах для пленок при больших q более близки к прямой, то есть к степенной зависимости $\langle CП\Phi \rangle (q)$, чем для подложки. Следовательно, в отличие от полированного сапфира, выращенная пленка более близка к самоаффинному фракталу. При оптимальной температуре роста (350 °C) график СПФ наиболее близок к прямой.



Рисунок 4.9 – (а) Спектры плотности флуктуации подложки и никелевых пленок разной толщины; (б) Усредненный волновой вектор (<*q*^{3/2}>)^{2/3} как функция вектора рассеяния . 1 - подложка; пленки толщиной 50 нм (2), 90 нм (3) и 180 нм (4).

Вертикальная пунктирная линия на (б) указывает положение q_{1/2} для подложки

(штриховая линия - сапфир, пунктирная - пленки толщиной 50 нм, штрих-пунктирная - пленки толщиной 90 нм, сплошная - пленки толщиной 180 нм).

При малых толщинах пленок и больших ДСП электронов внешние поверхности пленок могут существенно влиять на проводимость наряду с несовершенствами кристаллической структуры в объеме пленки. На Рисунке 4.9 представлены зависимости от толщины пленок (выращенных при температуре 270 °C) средних по углу значений СПФ (Рисунок 4.9a) и среднего вектора рассеяния электронов на несовершенствах поверхности ($\langle q^{3/2} \rangle$)^{2/3} (Рисунок 4.9б), определяемого по формуле (1.48). На границе пленка-подложка электроны рассеиваются на большие углы $\theta_{scat} \sim 1$, характеризующиеся

коротковолновой частью СПФ. Как уже говорилось ранее, СПФ поверхности подложки (химически полированный сапфир) невозможно аппроксимировать только в рамках модели самоаффинных фракталов. Рельеф подложки не самоаффинный, тем не менее коротковолновая часть СПФ дает большой вклад в рассеяние электронов на дефектах поверхности. В результате важен интегральный вклад спектра плотности флуктуации, определяемого морфологией поверхности, в рассеяние электронов проводимости пленок. СПФ увеличивается по амплитуде с ростом толщины пленки в результате увеличения амплитуды флуктуации внешней границы раздела. Средний вектор рассеяния удобно сравнивать с полушириной СПФ $q_{1/2}$. Зависимость $(\langle q^{3/2} \rangle)^{2/3}$ поверхности пленки показывает резкое его увеличение до нескольких $q_{1/2}$ и затем тенденцию к насыщению при больших q. В этом случае можно считать, что рассеяние электронов на внешней поверхности является малоугловым с углом рассеяния $\theta_{scat} \sim q_{1/2}$ $k_F \sim 0.001$ -0.01 << 1, где k_F - волновой вектор Ферми. Для подложки это не так, и при q > 1 $q_{1/2}$ значение $(\langle q^{3/2} \rangle)^{2/3}$ продолжает увеличиваться, что означает, что электроны рассеиваются на большие углы. Это значит, что рассеяние на интерфейсе пленкаподложка дает больший вклад в сопротивление, чем рассеяние на внешней поверхности пленки.



Рисунок 4.10 – θ-2θ скан пленки Ni толщиной 60 нм, выращенной на А-плоскости сапфира при 240 °C (Излучение СиКа).
Стрелками показаны табличные значения положения пика Ni. На вставке: полюсная фигура пленки Ni(111), выращенной на А-плоскости сапфира при 610 °C.

Пленки Ni толщиной 60 нм, выращенные при 240 °C и 610 °C на A-плоскости сапфира, были исследованы методом рентгеновской дифракции. На Рисунке 4.10 показан θ -2 θ скан пленки Ni, выращенной на поверхности A-сапфира при 240 °C. Пики, обусловленные Ni (111) и подложкой, свидетельствуют о росте эпитаксиальной пленки Ni на сапфире. Полная ширина пика на полувысоте (ШПВ) составляет менее 0,25°, что свидетельствует о высоком кристаллическом качестве выращенной пленки. Было также

обнаружено, что рост пленки происходит строго по нормали к плоскости подложки из Асапфира.

Пленки Ni другой ориентации могут образовываться на дефектах по краям подложки, образующихся при резке подложки.

Рентгеновский спектр θ -2 θ непроводящей пленки Ni толщиной 60 нм, выращенной при 610 °C на А-плоскости сапфира, дает ту же картину, с ШПВ пика Ni (111) около 0,2°.

Изучение полюсных фигур Ni {111} и Ni {200} выявило симметрию шестого порядка в обоих случаях вместо ожидаемой трехкратной. Такая симметрия при росте пленок ГЦК (111) хорошо известна [351] и может быть объяснена двумя различными последовательностями укладки атомов в разных областях роста растущей пленки, поскольку доступны два набора абсолютно равных участков для второго атомного слоя. Каждый вид доменов обеспечивает симметрию с осью третьего порядка полюсной фигуры. Наложение рентгенограмм, полученных из разных наборов областей, дает симметрию шестого порядка полюсной фигуры, обнаруженную в эксперименте. Полюсная фигура Ni {111} показана на вставке на Рисунке 4.10. ШПВ асимметричных пиков Ni (111), измеренных при сканировании по углу φ , составляет около 1° и 0,5°, соответственно для пленок Ni, выращенных при 240 °С и 610 °С на А-плоскости сапфира. Очевидно, что повышение температуры роста приводит к улучшению объемной кристаллической структуры пленки. На полюсной фигуре Ni {200}, как и для случая Ni (111), так же видны 6 рефлексов. Соотношения взаимной ориентации для роста пленок Мо на поверхности сапфира (11-20) [169] и пленок Ni на поверхности Мо (110) [194] справедливы для выращивания пленок Ni на A-плоскости сапфира Al_2O_3 (11-20) [0001]//Mo (110) [1-12]//Ni (111) [-211].

Основываясь на хорошо известных закономерностях роста пленок [2], результатах работы [350] и сравнивая результаты настоящих экспериментальных электрических измерений и исследований структуры пленки, рассмотрим некоторые особенности роста пленки Ni, которые полезны для получения высококачественных пленок Ni, в том числе, пригодных для изготовления баллистических планарных наноструктур.

При низких температурах роста на подложке образуется большое количество зародышей из-за низкой подвижности адатомов. Они имеют небольшой размер и ограничены низкой поверхностной диффузией. Пленка состоит из отдельных кристаллитов; каждый из них определенным образом связан с подложкой и по этой причине может быть лишь слегка разориентирован относительно других кристаллитов.

По мере увеличения количества осаждаемого материала зародыши увеличиваются в размерах, и постепенно начинается процесс их коалесценции. При этих условиях пленка начинает проводить электрический ток. По мере увеличения температуры роста и подвижности атомов на поверхности расстояние между кристаллитами на поверхности и их размеры становятся больше. Кристаллическая структура внутри каждого кристаллита также может стать более качественной. Но для того, чтобы начался процесс коалесценции зародышей, требуется большее количество материала, нанесенного на подложку, т.е. образуется пленка, проводящая при большей толщине. Толщина 3 нм достаточна для того, чтобы пленки, выращенные при комнатной температуре, были проводящими, в то время как при 200 °C эта толщина составляет 17 нм, а при 600 °C более 60 нм.

Зависимость эффективной предперколяционной толщины пленок Ni от температуры роста, перестроенная в аррениусовых координатах ln(d)-1/T, показана на Рисунке 4.11. Подгонка экспериментальных данных дает зависимость $d = d_o exp(-T_o/T)$ с $d_o = 0,012$ нм и $T_o = 1620\pm105$ K. То вполне соотносится с температурой плавления Ni равной 1725 K.

Рисунок 4.11 – Зависимость эффективной предперколяционной толщины пленки Ni от температуры в аррениусовых координатах.



При дальнейшем увеличении толщины, в растущей пленке начинается процесс коалесценции, сопровождаемый одновременной рекристаллизацией кристаллитов. Размеры кристаллитов увеличиваются, и появляется кристаллическая огранка. Шероховатость поверхности, как было обнаружено, также увеличивается с увеличением толщины. В пленках, выращенных при температурах ниже 270 °C с кристаллитами довольно малого начального размера, коалесценция-перекристаллизация завершается при меньшей толщине пленки. При толщине 80 нм процесс можно считать

завершенным, и удельное сопротивление пленки приближается к табличному значение для Ni. При более низких температурах роста коалесценция–рекристаллизация завершается при меньших толщинах, как видно из зависимости L_{eff} от толщины при различных температурах роста (Рисунок 4.1). Значение L_{eff} для пленок толщиной 50 нм, выращенных при 200 °C, выше, чем для пленок Ni, выращенных в «оптимальных» условиях при 270 °C. Однако, когда пленка, растущая при температуре 270 °C, становится сплошной, ее электрические характеристики улучшаются благодаря меньшему количеству дефектов в структуре. Сплошные пленки, выращенные при температуре 270 °C, демонстрируют четкую кристаллическую структуру и максимальное значение L_{eff} .

В пленках толщиной 170 нм, выращенных при температурах выше 270 °С, наблюдаются отчетливые ограненные поры. Это означает, что коалесценцияперекристаллизация крупных зародышей кристаллитов не завершается при такой толщине пленки. Размер пор увеличивается с повышением температуры роста, и глубина пор становится равной приблизительно 10 % толщины пленки. Образование пор и их расширение приводят к снижению электропроводности пленок, хотя объемная кристаллическая структура пленок становится более совершенный. Для пленок толщиной 170 нм, выращенных при температуре 750 °С, L_{eff} составляет менее 100 нм. Можно ожидать, что дальнейшее повышение температуры приведет к исчезновению проводимости пленки, если адатомы при этих температурах не преодолеют энергетический барьер ЭШ на ступени.

Шероховатость пленок толщиной 170 нм и 60 нм имеет локальный минимум, и ее быстрое дальнейшем повышении увеличение при температуры вызывается образованием отдельных трехмерных островков. Аналогичная зависимость шероховатости в пленках Ni толщиной 100 нм, выращенных на подложках MgO (111), была обнаружена и объяснена в более ранней работе [350]. Представленные исследования по рентгеновской дифракции выявили равное количество кристаллитов Ni на полюсной фигуре в соответствии с двумя возможными типами упаковки атомов АВС... и АСВ... при температурах ниже и выше температуры минимальной шероховатости. Для достижения минимальной шероховатости, наблюдалась только доминирующая последовательность расположения атомов.

В настоящей работе наблюдаются те же особенности роста пленки, что и рассмотренные в [350]. В дополнение к существующим различным типам упаковки в

205

кристаллитах, плотность зародышей уменьшается с повышением температуры, поскольку увеличивается подвижность адатомов. Расстояния между зародышами также увеличиваются с повышением температуры. Когда зародыши начинают сливаться, и начинается коалесценция, энергии атомов при малых температурах оказывается недостаточно для завершения коалесценции. Напротив, подвижность адатомов возрастает с повышением температуры роста и количество зародышей, разделенных большими расстояниями, становится меньше. Эти условия благоприятны для роста крупных зародышей до того, как начнется их коалесценция. В результате размер зародышей становится настолько большим, что их слияние не может завершиться. Такое поведение характерно при проявлении эффекта Зенона, когда при существовании барьера ЭШ, отверстия в пленке, образовавшиеся в процессе коалесценции, могут быть заполнены только за счет вновь осаждаемых атомов, и это приводит к практической невозможности заполнить-зарастить такие поры ни при какой толщине пленки.

При промежуточных температурах зародыши имеют относительно небольшой размер, но подвижность атомов все еще достаточно высока. В этом случае коалесценция-рекристаллизация завершается при меньших размерах зародышей. Этот процесс способствует росту пленок с минимальной шероховатостью поверхности. Кроме того, на Рисунке 4.6 показано, что каждая пара температур роста и толщины пленки имеет свой собственный минимум шероховатости.

Выращивание пленок Ni на А-плоскости сапфира является сложным процессом из-за многих факторов и состоит из нескольких этапов. Условия выращивания пленок Ni, описанные в данной работе, близки к оптимальным, найденным для исследуемых толщин пленок и температур роста. Подслой Мо существенно улучшает морфологию поверхности пленок Ni. Среднеквадратичная шероховатость пленки в несколько раз меньше, чем у пленок, выращенных без подслоя Мо. Подслой Мо выгоден для выращивания пленок Ni с небольшой среднеквадратичной шероховатостью и относительно большими электронным ДСП при более низких температурах роста.

Электронная структура никеля и других магнитных металлов состоит из s- и dзон, расщепленных подзон со спином вверх и спином вниз. В никеле подзона со спином вверх лежит ниже уровня Ферми и полностью заполнена электронами, в то время как другие три подзоны пересекают уровень Ферми [352]. Вклад s-подзон в проводимость больше, чем вклад d-подзон, т.к. электроны в s-подзоне обладают меньшей эффективной массой. Таким образом электронный транспорт в основном определяется s-электронами для 3d - магнитных металлов.

Во время процессов рассеяния электрон в первую очередь сохраняет свой спин. Таким образом, s-электроны со спином вверх могли бы в основном рассеиваться в состояниях s-подзоны со спином вверх, поскольку d-подзона со спином вверх полностью заполнена. Кроме того, s-электроны со спином вниз могут рассеиваться как в s-, так и в d-подзоны с большим числом свободных мест с сохранением спина. Однако спин-орбитальное взаимодействие приводит к нарушению сохранения спина. Более того, он смешивает состояния в s- и d-подзонах. Это позволяет электронам со спином вверх рассеиваться и в d-подзону со спином вниз. Это вносит дополнительный вклад в сопротивление образца.



Рисунок 4.12 – Угловая зависимость магнитосопротивления пленки Ni при различных магнитных полях (сплошная линия - 100 Э, штриховая - 200 Э, штрих-пунктирная -300 Э и точечная - 400 Э).

Спин-орбитальное взаимодействие и, следовательно, результирующая скорость рассеяния s-электронов зависят от волнового вектора электронного состояния и являются причиной разницы между параллельным и перпендикулярным сопротивлениями [353]. Для никеля в пределах малых магнитных полей разница между удельными сопротивлениями составляет 0,03 мкОм×см при низких температурах [354].

Экспериментальные результаты угловой зависимости магнитосопротивления для никелевых пленок приведены на Рисунке 4.12. Кривые могут быть аппроксимированы квадратичным косинусом угла между направлением тока и магнитным полем, что согласуется с теорией [355], заданной формулой (1.58). Обычно намагниченность M(H) следует за внешним магнитным полем H. В противном случае θ - это угол между направлением тока и намагниченностью. При комнатной температуре и малых ДСП наблюдается анизотропный магниторезистивный эффект в диффузионном режиме переноса электронов.

Размерные эффекты оказывают большое влияние на магнитные свойства ферромагнитных металлических пленок. Коэрцитивная сила пленки отличается от коэрцитивной силы объемных монокристаллов. По мере уменьшения толщины пленки начинает сказываться влияние дополнительной магнитной энергии, приобретаемой поверхности пленки. Существует тенденция к образованию атомами на домена, намагниченности перпендикулярной магнитного плоскости пленки. Коэрцитивное поле сильно возрастает. Более детальная доменная структура тонких пленок никеля исследована в работе [356].



Рисунок 4.13 – Коэрцитивное поле (а) и магниторезистивный эффект (б) в продольном (черные квадраты) и поперечном (белые кружки) поле в зависимости от толщины пленок Ni, выращенных при 270 °C.

Несимметричное магнитосопротивление при положительных и отрицательных значениях магнитного поля наблюдается потому, что начальное и конечное значения сопротивления образца при H = 0 определяются различными начальными и конечными магнитными структурами пленки, формирующимися в процессе роста пленки и зависящими от «магнитной памяти» образца. По мере роста экспериментального продольного магнитосопротивления, поперечное магнитосопротивление падает при поле |H| > 100 Э в соответствии с известными результатами [357]. Зависимость коэрцитивной силы, обнаруженная в продольном и поперечном полях, представлена на рис. 4.13а в зависимости от толщины пленок Ni, выращенных при температуре 270 °C. Как видно из этого рисунка, коэрцитивная сила не является монотонной. Следует

отметить, что величина коэрцитивной силы, найденная для пленок, значительно превышает табличное значение для объемных монокристаллов Ni (2,1 Э).

Зависимость магниторезистивного эффекта в продольном и поперечном полях от толщины пленки показана на Рисунке 4.136. Величина эффекта увеличивается с увеличением толщины пленки в соответствии с полуклассической моделью [358]. Расхождение по величине эффекта магнитосопротивления наблюдается, когда магнитное поле параллельно или перпендикулярно току (Рисунок 4.136). Результат может быть объяснен различными доменными магнитными структурами, образовавшимися в этих экспериментах.

4.1.2. Пленки никеля на С- и R-плоскостях сапфира

Эпитаксиальные пленки ГЦК (111) металлов, таких как Cu, Ag и другие, ранее были выращены на С-плоскости сапфира [184], поскольку структура поверхности Сплоскости сапфира аналогична структуре подложки MgO (111), и сообщалось об эпитаксиальном росте пленок Ni на поверхности MgO (111) в работе [350].



Выращены эпитаксиальные пленки Ni на C-плоскости сапфира (0001) в диапазоне температур от 50 до 600 °C. Выращенные пленки имели толщину 100 нм и не обладали большими ДСП электронов. L_{eff} таких пленок находилась в диапазоне 100-150 нм с небольшим максимумом около 150 нм при 200 °C (Рисунок 4.14). Морфология поверхности пленки напоминает структуру поверхности пленки Ni, выращенной на A-плоскости сапфира. Среднеквадратичная шероховатость поверхности колеблется от 0,4 нм при комнатной температуре до 2,3 нм при 400 °C и резко возрастает при более

высоких температурах. В этом случае имеется небольшой локальный минимум, который согласуется с рассмотренным выше механизмом роста пленки на А-плоскости сапфира. Тщательное исследование поверхности пленки, выращенной при 200 °C, выявило характерную шестиугольную форму кристаллитов, что должно означать рост пленок Ni (111).

Известно, что эпитаксиальные пленки ОЦК тугоплавких металлов, например Nb (011) [119], могут быть выращены на С-плоскости сапфира, а эпитаксиальную пленку Ni (111), можно вырастить на такой пленке Nb, используя ее в качестве подслоя. Однако рост Nb (011) в С-плоскости сапфира может приводить в том числе к трем различным типам кристаллографических ориентаций в плоскости пленки. Это существенно затрудняет рост пленок с небольшим количеством дефектов. Поэтому в настоящей работе подслои Nb или Mo для выращивания пленок Ni не использовались.



Рисунок 4.15 – *θ*-2*θ* скан пленки Ni толщиной 100 нм, выращенной на C-плоскости сапфира при 200 °C (Излучение CuKα). На вставке: полюсная фигура пленки Ni (111).

Методом рентгеновской дифракции была исследована наилучшая пленка Ni толщиной 100 нм, выращенная при 200 °С на С-плоскости сапфира. На Рисунке 4.15 показан θ -2 θ скан пленки Ni, выращенной на С-плоскости сапфира. Пики, обусловленные Ni (111) и Ni (222) и подложкой, свидетельствуют о росте эпитаксиальной пленки Ni на С-плоскости сапфира. ШПВ пика Ni (111) составляет менее 0,28°, что указывает на высокое кристаллическое качество выращенной пленки. Изучение полюсной фигуры Ni {111} выявило симметрию шестого порядка, как и в случае пленок Ni, выращенных на А-плоскости сапфира (вставка на рис. 4.10). Соответственно, четко видны шесть пиков Ni (111) (центральный пик Ni (111) не показан). ШПВ асимметричных пиков Ni (111) составляет около 2,2°. Это свидетельствует о более плохой кристаллической структуре пленок Ni, выращенных на С-плоскости сапфира, по сравнению с пленками Ni, выращенными на А-плоскости сапфира.



Рисунок 4.16 – Поверхность пленок Ni, выращенных на поверхности R-плоскости сапфира при 250 °C без подслоя (а) и с подслоем Мо (10 нм) (б).

Одним из объяснений получения относительно несовершенной кристаллической структуры пленок Ni, выращенных на С-плоскости сапфира, может быть тот факт, что межатомное расстояние в С-плоскости сапфира примерно в два раза больше, чем в Ni. Это нарушает закономерность роста пленки Ni, увеличивает количество дефектов и, следовательно, ухудшает электропроводность по сравнению с пленками Ni на А-плоскости сапфира.

Обнаружено, что пленки Ni, выращенные на С-плоскости сапфира, не имеют высоких значений ДСП электронов.

На R-плоскости сапфира (-1012), L_{eff} в пленках Ni не превышала 100 нм во всем диапазоне исследуемых температур (20-400 °C) и скоростей роста (2-20 нм/мин) при толщине пленки 60 нм. Удельное сопротивление этих пленок составляло около 11,5 мкОм×см при комнатной температуре даже для довольно толстых пленок, что значительно превышало табличное значение. Подслой в виде эпитаксиальной пленки Мо, который хорошо растет на R-плоскости сапфира, не улучшает электрические

характеристики пленок Ni. Морфология поверхности при этом меняется не сильно. На Рисунке 4.16а и б показаны ACM изображения таких пленок Ni, выращенных при 250 °C на R-плоскости сапфира без подслоя и с подслоем Mo. При этом, огранка зерен в пленке Ni близка к треугольной, что очевидно, не соответствует росту пленок с ориентацией Ni (001). Ранее сообщалось об эпитаксиальном выращивании пленок NiFe (011) на монокристаллическом Mo (001) [359]. Для такого роста в плоскости пленки доступны две равные кристаллографические ориентации. Это может быть одной из причин довольно плохих электрических характеристик пленок Ni, выращенных на R-плоскости сапфира.

4.2. Пленки железа

Для определения оптимальных условий роста, пленки железа были выращены в сверхвысоком вакууме с ИЛО на монокристаллические подложки сапфира с плоскостями R (-1012) и A (11-20) при температурах 20-550 °C.

4.2.1. Пленки железа на R-плоскости сапфира

RRR пленок Fe, выращенных на R-плоскости сапфира, обычно не превышал значения равного 7 для пленок толщиной 100 нм. С ростом температуры, RRR постепенно увеличивается вплоть до 300 °C. удельное сопротивление постепенно уменьшается, достигая минимального значения 18 мкОм×см при 250 °C. Структура поверхности пленки изменяется от мелко-гранулированной до крупно-гранулированной (Рисунок 4.17) и шероховатость пленки уменьшается от 1 до 0,5 нм. Как видно, попытки вырастить высококачественные пленки Fe на R-плоскости сапфира не увенчались успехом, и, с точки зрения баллистического транспорта, такие пленки Fe не являются перспективными. Также были выращены пленки Fe на R-плоскости сапфира с подслоем Mo (001) толщиной 10 нм.

Рентгеноструктурный анализ пленок Fe, выращенных при температурах 270 °C и 610 °C и имеющих максимальные значения RRR, показал рост высококачественной монокристаллической пленки Fe с небольшим отклонением нормали к поверхности пленки от кристаллографической оси [001], связанным со специфическим механизмом роста подслоя Mo (001) на R-плоскости сапфира, как было показано в Главе 1.

На Рисунке 4.18а показан профиль *θ*-2*θ* пика (002) пленки Fe с подслоем Мо, выращенной при температуре 270 °C. Он аппроксимируется Гауссовой функцией. ШПВ характеризует средний угол разориентации кристаллитов в плоскости падения рентгеновского пучка. Для образца, выращенного при температуре 270 °C, он составил 1,06°.



Рисунок 4.17 – АСМ изображения 1×1 мкм² пленки Fe. Пленки выращены на Rплоскости сапфира при температурах 20 (а) 250 (б) и 350 °С (в). Толщина пленок 100 нм.



Рисунок 4.18 – *θ*-2*θ* скан пика Fe (002) (а) и полюсная фигура (б) для пленки Fe с подслоем Мо, выращенной при температуре 270 °C. Аппроксимация функцией Гаусса показана сплошной линией.

На Рисунке 4.186 показана полюсная фигура для этой пленки. Вид полюсной фигуры указывает на монокристалличность пленки. Центр полюсной фигуры соответствует нормали к поверхности подложки. Центр рефлекса (002) для образца, выращенного при 270 °C, находится под углом по отношению к нормали к поверхности 4,75°. Четыре рефлекса, отклоненные от центрального на угол 45°, соответствуют

отражению от плоскостей с индексами (011), (0-11), (101) и (-101). Таким образом, показано, что на R-плоскости сапфира с подслоем Мо растут пленки Fe (002).

Аналогично были выполнены РД измерения для пленки Fe с подслоем Мо, выращенной при 610 °C. Для нее ШПВ пика (002) составила 2,9°. Наклон составил 6,12°. На полюсной фигуре, аналогично Рисунку 4.186, имеются 4 пика типа (011).



Рисунок 4.19 – Пленки Fe (001) с подслоем Мо, выращенные при температурах 20 °C (W=1,7 нм, L_c=36 нм), 200 °C (W=0,6 нм, L_c=57 нм), 270 °C (W=1,2 нм, L_c=57 нм), 340 °C (W=1,7 нм, L_c=208 нм), 410 °C (W=3 нм, L_c=87 нм) и 610 °C (W=39 нм, L_c=277 нм).

Эволюция морфологии пленок Fe (001) с подслоем Мо толщиной 100 нм при изменении температуры роста четко проявляется на АСМ изображениях поверхности (Рисунок 4.19). При температурах роста 20 - 200 °C морфология пленок имеет примерно одинаковый вид. Пленки имеют зернистую структуру, при этом размер зерен растет с увеличением температуры роста. Это приводит к увеличению корреляционной длины L_c . Шероховатость пленок, однако, уменьшается. Для пленок Fe (001) с подслоем Мо, выращенных при температуре 20 °C: W = 1,7 нм и $L_c = 36$ нм; а для пленок Fe (001) с подслоем Мо, выращенных при температуры роста происходит срастание кристаллитов и образуются так называемые полосы роста (Рисунок 4.19), то есть некоторые выделенные направления в плоскости пленки, вдоль которых срастаются кристаллиты. При этом L_c , вычисленная из спектра плотности флуктуаций, усредненного по углу, уже в меньшей степени характеризует размер кристаллитов и не является хорошей характеристикой

морфологии для интервала температур 270-340 °С. Для образца, выращенного при 270 °С, было получено максимальное значение эффективной длины свободного пробега при температуре жидкого гелия $L_{eff} = 320$ нм. Он также имел относительно гладкую поверхность со среднеквадратичной амплитудой шероховатости W = 1,19 нм и корреляционной длиной шероховатости $L_c = 56,7$ нм. Удельное сопротивление при комнатной температуре для этого образца составило $\rho = 9,22$ мкОм×см, что близко к табличному для объемного монокристалла, а параметр RRR=15,3.

При еще большем увеличении температуры полосы роста исчезают, а размер зерна увеличивается, и также появляется четырехугольная огранка, какой она и должна быть при росте с ориентацией Fe (001). При температурах свыше 600 °C шероховатость пленки уже становится очень большой, что свидетельствует о трехмерном росте. Образец, выращенный при температуре 610 °C, имеет RRR = 11,8, однако его эффективная ДСП составляет L_{eff} = 170 нм (длина пробега электронов в Fe при комнатной температуре составляет около 20 нм [2]). Шероховатость поверхности большая, W = 38,9 нм, $L_c = 220$ нм. Удельное сопротивление при комнатной температуре существенно выше табличного, $\rho = 13,29$ мкОм×см. Как было сказано выше, рентгеноструктурный анализ этого образца показал мало отличий от образца, выращенного при температуре 270 °C. Это свидетельствует о важности применения нескольких различных методик характеризации пленок. Зависимость L_{eff} от температуры роста пленки Fe (001) с подслоем Мо показана на Рисунке 4.20а (светлые кружки). Остаточная средняя ДСП увеличивается с температурой роста до 230 °C. Максимум кривой наблюдается в диапазоне температур 250-380 °С где L_{eff} = 320 нм что превышает толщину пленки. Дальнейший рост температуры становится причиной падения L_{eff}.

На рис. 4.20а показаны зависимости остаточной длины свободного пробега электронов L_{eff} и коэрцитивной силы H_c от температуры роста пленки Fe (001) с подслоем Mo. Остаточная ДСП таких пленок увеличивается в интервале температур роста 20-250 °C. Максимальные значения находятся в диапазоне температур 250-350 °C, где при 270 °C наблюдается максимум L_{eff} = 320 нм. Это значение превышает толщину пленки. При более высоких температурах роста L_{eff} уменьшается, что означает появление значительного количества дефектов в объеме. Величина коэрцитивной силы в диапазоне температур 50-550 °C слабо зависит от температуры роста. Однако при температурах меньше 50 °C и больше 550 °C она резко увеличивается. Это значит, что при таких температурах роста в пленках образуется очень много дефектов с размером порядка ширины доменной стенки (60 нм), что приводит к сильному пиннингу доменных стенок на них. На Рисунке 4.20а показана обратная корреляция H_c (темные квадраты) и L_{eff} (светлые кружки). Положение минимума H_c и максимума L_{eff} совпадают. Эта корреляция свидетельствует о том, что количество дефектов, на которых рассеиваются электроны проводимости и количество центров пиннинга доменных стенок растут пропорционально. Несмотря на разницу в размерах этих дефектов, ведь дефекты, на которых рассеиваются электроны имеют размер порядка их фермиевской длины волны, то есть ангстремы, а центры пиннинга доменных стенок имеют размеры порядка ширины доменной стенки, то есть десятки нанометров. Тем не менее, есть прямая связь между центрами рассеяния электронов на дефектах объема и флуктуациях поверхности и пиннинга доменных стенок на границах раздела, как поверхностных, так и внутрикристаллитных.



Рисунок 4.20 – а) Зависимость остаточной длины свободного пробега L_{eff} (светлые кружки) и коэрцитивной силы H_c (темные квадраты) от температуры роста пленки Fe с подслоем Мо. б) Зависимость шероховатости W (темные квадраты) и резкости перемагничивания ΔH (светлые кружки) от температуры

роста для тех же пленок.

На Рисунке 4.20б показаны зависимости шероховатости поверхности пленок Fe (001) с подслоем Мо, W и резкости перемагничивания ΔH от температуры роста пленок. Шероховатость поверхности пленок уменьшается в диапазоне температур от 20 °C до 200 °C, где она имеет минимум, W = 0,6 нм, а затем увеличивается. При температурах вблизи 270 °C она составляет около 1,5 нм, и при более высоких температурах продолжает увеличиваться. Похожим образом зависит ΔH от
температуры. Она уменьшается в диапазоне от 20 °C до 270 °C (где ДСП электронов максимальна), а затем резко увеличивается при более высоких температурах. Наиболее гладкой поверхностью со среднеквадратичной амплитудой шероховатости W = 0,4 нм обладают пленки, выращенные при температуре, близкой к 200 °C (Рис. 4.20б). Это значение температуры отличается от оптимального по длине свободного пробега. Таким образом, данные по зависимостям H_c , ΔH , L_{eff} . и W от температуры роста для эпитаксиальных пленок Fe (001) с подслоем Мо свидетельствуют об одновременном улучшении электронно-транспортных и магнитных свойств этих пленок при оптимальной температуре роста (270 °C) [303].



Рисунок 4.21 – Зависимости H_c и резкости перемагничивания ΔH от $W^2/L_c d^2$ при всех W (а) и линейные аппроксимации при малых W согласно формуле (4.1) (б).

Как известно из литературы, не только электронно-транспортные, но и магнитополевые характеристики пленок зависят от их морфологии. В связи с этим в данной работе была предпринята попытка для пленок Fe (001) с подслоем Мо найти связь морфологии, магнитополевых и электронно-транспортных характеристик. Из измерений магнитосопротивления при температуре жидкого азота были определены коэрцитивная сила *H*_c и резкость перемагничивания *ДH*, равная ШПВ отдельного пика на кривой магнитосопротивления. Коэрцитивная сила в тонких пленках главным образом определяется пиннингом доменных стенок на дефектах поверхности. Положение минимума на кривой температурной зависимости *H_c* (Рисунок 4.20б, темные квадраты) свидетельствует о малой плотности центров пиннинга доменных стенок вблизи Наиболее гладкой поверхностью положения максимума L_{eff} . co среднеквадратичной амплитудой шероховатости $W \approx 0,4$ нм обладают пленки,

выращенные при температуре, близкой к 200 °С (Рисунок 4.20а, темные квадраты). Это значение температуры отличается от оптимального, найденного из данных Рисунка 4.15. Как следует из этих данных и зависимости ДН (Рисунок 4.20б, светлые кружки), эпитаксиальные пленки Fe (001) с подслоем Мо с улучшенными электроннотранспортными и магнитными свойствами были выращены при температуре 270 °С. Основываясь на очевидной корреляции экспериментальных данных, собранных разными аналитическими методами (Рисунки 4.20а и 4.20б), и рентгеновском дифракционном анализе, можно объяснить это расхождение несовершенным ростом пленки в объеме, возникающим при температурах роста меньше 200 °C. Поскольку средняя ДСП электронов превышает толщину пленки при оптимальном росте пленки, большинство центров рассеяния электронов и магнитного пиннинга расположено на поверхности пленки вследствие нерегулярностей поверхности из-за ее шероховатости. Энергия доменной стенки меняется вследствие изменения объема, который она занимает при перемещении под действием магнитного поля. Это приводит к корреляции между экспериментальными данными для коэрцитивной силы и амплитуды шероховатости. Для пленок, выращенных в разных условиях при малых Н_c наблюдается линейная зависимость от квадрата шероховатости W^2 , которая затем выходит на насыщение при больших W. Такие же зависимости наблюдаются и для ΔH (Рисунки 4.21а и 4.21б). Линейная зависимость Н при малых W была предсказана теоретически [360] и наблюдалась экспериментально [361] для ультратонких ферромагнитных пленок. Справедлива формула, связывающая коэрцитивную силу с характеристиками поверхности пленки, данная в работе [360]:

$$H_c = \frac{\sigma W^2 A^2}{2d^2 L_c M_s} \tag{4.1},$$

где σ - энергия доменной стенки на единицу ее площади, d - толщина пленки, M_s намагниченность насыщения и A - появляющийся множитель из разницы между средним и максимальным значениям амплитуды шероховатости. Подставив параметры для одного из образцов, W = 5 нм, d = 200 нм и $L_c = 220$ нм, а также значение энергии стенки Блоха для железа, $\sigma = 4$ эрг/см² и $M_s = 1700$ Гс, получаем из аппроксимации по формуле (4.1) (Рисунок 4.21б) множитель A = 7, что является разумной величиной. Однако, формула (4.1) не описывает выход H_c на насыщение, наблюдаемый экспериментально. Возможно, он связан с тем, что при больших температурах роста, соответствующих большим *W* объемные дефекты начинают играть большую роль, чем поверхностные.

4.2.2. Пленки железа на А-плоскости сапфира

Пленки Fe (011) выращивались также на А-плоскости сапфира. Температура подложки варьировались от комнатной до 550 °C, а скорость роста - от 2 до 20 нм/мин. Исследован рост пленок железа на А-плоскости сапфира от температуры подложки.



На Рисунке 4.22 показана зависимость RRR пленок Fe, выращенных на Аплоскости сапфира от температуры роста пленок. Видно, что с увеличением до 300 °C температуры роста пленок Fe толщиной 100 нм, величина RRR увеличивается от 6 до 27. Дальнейшее увеличение температуры роста пленок вызывает снижение RRR (Рисунок 4.22). Удельное сопротивление выращенных пленок около 10 мкОм×см, что не сильно отличается от табличного значения для массивного материала. Это означает, что пленки сплошные и не состоят из отдельных островков, между которыми есть перемычки. И тем самым правило Матиссена не должно нарушаться, и при больших значениях RRR оно пропорционально эффективной остаточной длине свободного пробега электронов.

RRR пленок Fe, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем Мо практически полностью воспроизводит зависимость RRR пленок Fe без подслоя Мо с той лишь разницей, что при низких температурах максимальное значение RRR больше, а при температурах около 300 °C и выше величина RRR резко уменьшается. Это,

возможно, свидетельствует о взаимодействии растущей пленки Fe с подслоем Мо. Величина RRR для пленок Fe толщиной 100 нм на А-плоскости сапфира равна 27, а для пленок Fe с подслоем Мо величина RRR составляет 23. ДСП электронов проводимости для пленок Fe при комнатной температуре около 20 нм [2]. Простые вычисления дают остаточное значение ДСП электронов около 540 нм при росте пленок Fe на А-плоскости сапфира и около 460 нм - с использованием подслоя Мо. На самом деле, эта величина во втором случае может быть даже больше, поскольку расчеты не учитывают влияния подслоя Мо. Обе величины могут быть и равны.



Рисунок 4.23 – АСМ изображения 2×2 мкм² поверхности пленок Fe (толщиной 100 нм), выращенных на А-плоскости сапфира при температурах 150, 200, 250, 290, 325 и 530 °C.

Зависимости сопротивления пленок Fe от температуры были типичными для пленок металлов. С уменьшением температуры сопротивление уменьшается почти линейно, и при температуре около 50 К переходит в степенную зависимость и выходит на константу при более низкой температуре. Таким образом, если ДСП при комнатной температуре, которая определяется рассеянием на фононах, для железа составляет 20 нм

[2], то при температуре жидкого гелия для пленок с наибольшим RRR она будет 540 нм. Это значение близко и даже выше результатов, полученных для пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Таким образом, метод ИЛО вполне подходит для эпитаксиального выращивания пленок железа высокого качества. Электрическое сопротивление пленок Fe, в которых ДСП электронов при температуре жидкого гелия превышает их толщину, главным образом определяется рассеянием электронов проводимости на дефектах (шероховатостях) поверхности. В этой связи представляет интерес исследовать поверхность пленок Fe, выращенных при разных температурах.



a)

б)





Рисунок 4.24 – АСМ изображения 2×2 мкм² поверхности пленок Fe (толщиной 100 нм), выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем Мо (толщиной 10 нм) при температурах 150 (а), 200 (б), 250 (в), 290 (г), 325 (д) и 390 °C (е).

АСМ изображения 100 нм пленок Fe, выращенных при температурах 150, 200, 250, 290, 325 и 530 °C показаны на Рисунке 4.23. Пленки, выращенные при низкой температуре, имеют мелкогранулярное строение, и размер зерен быстро увеличивается с ростом температуры. Наблюдаются очевидные поры в диапазоне 250-400 °C. Эта

квазипористая структура является просто поверхностным образованием, поскольку она не приводит к изменению удельного сопротивления пленки.

АСМ изображения пленок Fe толщиной 100 нм с подслоем Мо толщиной 10 нм, выращенных при температурах 150, 200, 250, 290, 325 и 390 °C показаны на Рисунке 4.24а-е. Как можно видеть из рисунка, пленки имеют регулярную полосчатую структуру при температурах роста менее 300 °C. Ширина полос увеличивается, и шероховатость поверхности уменьшается с температурой. Шероховатость поверхности становится порядка 0,5 нм, но слабая полосчатая текстура остается на поверхности пленки. Все такие пленки имеют полосчатый рельеф вдоль направления Fe [100]. Такой рельеф делает достаточно простой кристаллографическую ориентацию таких пленок. Регулярный рост быстро исчезает по мере дальнейшего увеличения температуры. Видны поры, наблюдавшиеся и при росте пленок Ni на А-плоскости сапфира при высоких температурах и являющиеся проявлением эффекта Зенона [20].



Рисунок 4.25 – Шероховатость пленок (а) и средняя корреляционная длина (б) поверхности пленок Fe в зависимости от температуры: (белые кружки) - на А-плоскости сапфира; (черные кружки) - на А-плоскости сапфира с подслоем Мо толщиной 10 нм; (квадраты) - на R-плоскости сапфира.

Из АСМ изображений поверхности пленок Fe, выращенных на А-плоскости сапфира как без подслоя, так и с подслоем Мо были определены их шероховатость и корреляционная длина поверхностных образований. Из Рисунка 4.25а, на котором показана шероховатость пленок в зависимости от температуры роста видно, что шероховатость пленок Fe на А-плоскости сапфира без подслоя постепенно возрастает с увеличением температуры от 1 нм при 150 °C до 30 нм и более при температурах выше 500 °C. Средняя корреляционная длина, рассчитанная из АСМ измерений, увеличивается от 3 нм до 130 нм в исследованном температурном интервале (Рисунок 4.256).

Для пленок Fe, выращенных на А-плоскости сапфира подслоем Mo, шероховатость имеет минимум при температурах немного меньше 300 °C и с увеличением температуры происходит более резкое увеличение шероховатости, чем на поверхности сапфира без подслоя (Рисунок 4.25а). Шероховатость пленок возрастает до 40 нм при 360 °C. Это, возможно, свидетельствует о взаимодействии между растущей пленкой Fe и подслоем Mo. Средняя корреляционная длина, рассчитанная из ACM измерений, также имеет минимум и быстро увеличивается при температурах выше 300 °C (Рисунок 4.25б).



Рисунок 4.26 – θ-2θ скан пленки Fe толщиной 100 нм, выращенной на А-плоскости сапфира без подслоя Мо при 290 °C. Излучение МоКα.

Пленки железа на А-плоскости сапфира без подслоя были исследованы с помощью рентгеновской дифракции и использованием излучения МоКα. Было показано, что на А-плоскости сапфира пленки Fe (011) имеют кристаллографические соотношения, известные для пленок Fe, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем Мо: Fe [1-11] // Al₂O₃ [-1100] [169]. *θ*-2*θ* скан пленки Fe толщиной 100 нм, выращенной на А-плоскости сапфира при 290 °C показан на Рисунке 4.26.

Таким образом, пленки Fe с большой остаточной ДСП и малой шероховатостью, выращенные на А-плоскости сапфира, могут быть использованы для изготовления и исследования баллистических магнитных наноструктур с ДСП, превышающей размер таких структур.

4.2.3. Островковые пленки железа

Для измерения электросопротивления в процессе роста пленок Fe на R-плоскости сапфира, методом лазерного осаждения через маску на подложках предварительно изготавливались две контактные площадки из Мо 2×5 мм² толщиной 100 нм на расстоянии 2 мм друг от друга. Их сопротивление было на уровне 1 Ом/квадрат, что на несколько порядков меньше минимального измеряемого В экспериментах сопротивления островковых пленок (ОП). Применялись упругие проволочные контакты из бериллиевой бронзы, которые крепились на керамическом изоляторе и прижимались к контактным площадкам образца, одновременно обеспечивая его тепловой контакт с поверхностью нагреваемого столика. Осаждение металла на образец производилось через маску в виде щели 1×5 мм², закрепленной над проволочными контактами на расстоянии 4 мм от столика параллельно его плоскости так, что проекция щели образовывала мостик между контактными площадками. Измерения производились по 2х контактной схеме с использованием мультиметра с диапазоном измерения сопротивлений до 1,2 ГОм и с выводом цифрового сигнала на компьютер. Частота измерений обычно составляла одно измерение в секунду и могла *in situ* многократно либо увеличиваться, либо уменьшаться с коэффициентом 2. Максимальная частота, использовавшаяся в экспериментах, составляла 64 измерения в секунду. Достаточно низкая утечка тока в измерительной цепи позволяла измерять сопротивление чистых (перед осаждением металла) образцов при максимальной температуре 600 °C на уровне 10-100 МОм. Зависимость сопротивления от времени осаждения выводилась на дисплей компьютера в линейном или в логарифмическом масштабе [362].

По результатам *in situ* измерений для каждого исследуемого режима определялся перколяционный переход (ПП) – интервал времени осаждения, в котором происходит быстрое, более чем на порядок, падение величины сопротивления, что на логарифмической зависимости сопротивления R(t) от времени выглядит, как резкое изменение ее наклона. Типичный вид такой зависимости для температуры 600 °С и частоты повторения лазерных импульсов 1 Гц приведен на Рисунке 4.27. Середина этого перехода (точка «С») аналогично [183] принималась за точку ПП. При приготовлении образцов для исследования морфологии ОП процесс роста прерывался непосредственно перед началом ПП при визуально заметном изменении зависимости lg(R(t)) (точка «В» на Рисунке 4.27).



Рисунок 4.27 – Зависимость от времени сопротивления ОП железа на R-плоскости сапфира. Время нормировано на момент перколяционного перехода, который определялся как точка перегиба «С» на спадающем участке (штриховая линия).
Сопротивление нормировано на максимальное значение. Точка «А» - конец фазы независимого роста зародышей, точка «В» - момент завершения осаждения для рабочих образцов.

После первоначального образования зародышей и короткой фазы их независимого роста (до точки «А» на Рисунке 4.27) идет относительно долгий период устойчивого укрупнения островков, которому соответствует пологий участок на зависимости lg(R(t)) между точками «А» и «В» на Рисунке 4.27.

Укрупнение островков обеспечивают два процесса: коалесценция и созревание. Движущей силой обоих процессов служит выигрыш в свободной энергии за счет уменьшения суммарной площади металлического островка и освобождении свободной поверхности подложки, что приводит к увеличению сопротивления ОП на фоне общего уменьшения сопротивления по мере увеличения с каждым импульсом покрытия подложки металлом.

По мере увеличения размера островков время их коалесценции увеличивается и становится больше времени столкновения с третьим островком, и процесс нормальной коалесценции с образованием островка равновесной округлой формы прерывается, «замораживается». Образуются удлиненные агрегации из 3-х и более островков, начинается образование лабиринтной структуры с переходом в перколированную.

Участок с резким падением сопротивления (на несколько порядков) обусловлен образованием перколяционных путей протекания тока. На конечном участке (не показан



на Рисунке 4.27) происходит слабое уменьшение сопротивления, связанное с формированием сплошной пленки.

Рисунок 4.28 – АСМ изображения ОП железа, выращенных R-плоскости сапфира, при 600 °C и частоте лазерных импульсов 1 Гц, на различных стадиях роста: зародышеобразования (а), независимого роста островков (б), стадии созревания с образованием каналов (в), соединения островков в лабиринтную структуру (г).

Зафиксированы различные фазы формирования островковой структуры с различным доперколяционным временем осаждения. На Рисунке 4.28а-г приведены изображения ОП железа, выращенных на R-плоскости сапфира на различных стадиях роста (слева направо): а) зародышеобразования, б) независимого роста островков, в) стадии созревания с образованием каналов, г) соединения островков в лабиринтную структуру. Полученные АСМ изображения иллюстрируют динамику формирования структуры ОП. Приведенный пример соответствует результатам других исследований.

4.2.3.1. Влияние температуры на рост островковых пленок железа

ОП железа в предперколяционном состоянии были выращены при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 550 и 600 °C при частоте лазерных импульсов 1 Гц. АСМ изображения пленок железа, выращенных на R-плоскости сапфира при температурах 400, 500, 550 и 600 °C приведены на Рисунке 4.29а-г. А на Рисунке 4.30 приведены зависимости от температуры подложки перколяционной толщины (ПТ) то есть номинальной толщины пленки, при которой происходит ПП, рассчитанной из времени до начала перколяции, а также среднего латерального размера островков, определенного из АСМ измерений в предперколяционном состоянии (в точке В на рис. 4.27). В то время как ПП регистрировался электрическими измерениями для всего диапазона температур роста ОП (Рисунок 4.30), особенности их морфологии и размеры островков



Рисунок 4.29 – АСМ изображения пленок железа, выращенных на R-плоскости сапфира методом ИЛО со средней скоростью 0,42 нм/мин (частота 1 Гц) при температурах подложки 400 °C (а), 500 °C (б), 550 °C (в) и 600 °C (г).

температуры 300 °С. При температурах ниже 300 °С поверхность пленок выглядит гладкой и однородной со среднеквадратичной шероховатостью 0,2 нм, но электрические

227

измерения указывают на неперколированность пленок, т.е. несплошность и дискретность. В этом случае, островки могут быть менее 10 нм в диаметре и поэтому не разрешаются методами ACM.

Параметры ОП железа для различных температур и скоростей роста по данным АСМ представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры островковых пленок железа для различных температур и скоростей роста по данным ACM

T, °C	ПП, нм	D _{mean} , HM	<i>h</i> , нм	h/D _{mean}
100	0,9	< 10	1	
200	1,1	< 10	1,1	
300	1,2	10	1,2	
400	1,5	20	1,8	0,09
500	7	40	9	0,22
550	14	50	16	0,32
600	15	70	19	0,27



Рисунок 4.30 – Зависимость перколяционной толщины (квадраты) и среднего латерального размера D_{mean} (кружки) островковых пленок Fe на R-плоскости сапфира от температуры подложки.

Анализ результатов исследования морфологии пленок Fe на R-плоскости сапфира (Рисунки 4.29а-г, 4.30 и Таблица 4.1) показывает, что выполняется известная тенденция увеличения размера островков и ПТ с повышением температуры роста [181]. ПТ возрастает от 0,9 нм при 100 °C до 15 нм при 600 °C. Средний диаметр островков растет

с температурой от приблизительно 10 нм при 300 °C и до 70 нм при 600 °C. Средняя высота островков h (Таблица 4.1) для диапазона 400-600 °C изменяется вместе с ПТ, превышая ее на 20-30 %, что с учетом несплошности пленки соответствует наличию каналов между островками с измеренной АСМ шириной 10-20 нм. Отношение средней высоты островков к их диаметру увеличивается от 0,1 для 400 °C до 0,3 для 600 °C, т.е. островки становятся более вертикальными с ростом температуры.

Характер зависимости ПТ на Рисунке 4.30 резко меняется в районе 300-400 °С. Слабый рост ПТ ниже 300 °С сменяется выше 400 °С более быстрым, близким к экспоненциальному ростом ПТ. Диаметр островков в этом диапазоне также растет экспоненциально.

4.2.3.2. Конкуренция факторов неравновесности при росте островковых пленок железа

Примененное в работе ИЛО отличается от большинства «непрерывных» методов получения пленок, использующих термическое испарение, например молекулярнолучевой эпитаксии, для которых характерно протекание процессов роста вблизи равновесия, наличием двух общепризнанных факторов неравновесности [363]. Это: (1) пульсация потока - осаждаемые частицы поступают на подложку короткими импульсами длительностью порядка 10-100 мкс со скважностью порядка 0,1, с мгновенной скоростью до 10⁴ нм/сек; и (2) - частицы имеют кинетическую энергию порядка 10-100 эВ, что на два порядка больше, чем при термическом испарении, и, как следствие, увеличивает поверхностную диффузию (по оценкам, на 4 порядка [364]). Эти два фактора противоположным образом влияют на «пересыщение» системы газ твердое тело, т.е. на условия конденсации. Первый фактор увеличивает вероятность образования зародышей и приближает перколяцию, второй - уменьшает и, соответственно, её задерживает.

Ранее, в работе [363], при сравнении ИЛО и термического осаждения, наблюдалась подобная зависимость ПТ от температуры. Отмечалось, что при низких температурах перколяция в пленках, полученных лазерным испарением, наступает быстрее, чем при термическом осаждении, благодаря сверхбольшой, на 3-5 порядков выше средней, мгновенной скорости роста в импульсе, способствующей реализации меньшего критического размера зародышей и их более высокой плотности. Но по мере увеличения температуры влияние этого фактора ослабевает, и ПТ для ИЛО приближается к ПТ для термического осаждения, а затем превышает ее, что указывает на возрастающую важность энергетического эффекта.

Хорошо видимый на Рисунке 4.30 излом и последующий резкий рост ПТ с увеличением температуры указывает на важность поверхностной диффузии для формирования островков, которая, согласно известным представлениям о зависимости ростовых процессов в металлических пленках от температуры, активируется при температурах выше $T_1 = 0,3 T_{nлавл}(K)$, что для железа составляет $T_1 = 270$ °C. Верхний же предел исследованного диапазона, температура 600 °C, близка к другому значимому порогу $T_2 = 0,5T_{nлавл}(K)$ [365], выше которого работают все механизмы поверхностной диффузии и активируется объемная диффузия.

Объясняя полученную в экспериментах зависимость морфологии ОП от температуры, вспомним, что форма образующегося островка зависит от краевой подвижности атомов. Если она низкая, то островки соединяются без существенного изменения своей формы. Несмотря на то, что несмачивание подложки стимулирует собирание железа в островки, низкая температура, ниже 300 °C, препятствует выравниванию границ и обретению энергетически более выгодной округлой формы. Также, температуры ниже 300 °C, судя по всему, недостаточно для преодоления барьера ЭШ [6,7], ограничивающего перемещение атомов через край верхней террасы островка в обоих направлениях между подложкой и террасой. Поэтому адатомы присоединяются к подножию зародышевых островков, способствуя почти двумерному заполнению подложки, что приближает перколяцию. В ряде работ считается, что для атомов железа такой барьер преодолевается при температурах выше 500 К [12]. Однако, полученные экспериментальные результаты позволяют предполагать, что это значение меньше реальной величины. Так в работе [366] по результатам нескольких работ приводятся оценки величины барьера ЭШ для пленок железа, которая составила 0,05-0,07 эВ, что в температурном эквиваленте соответствует температурам 600-800 К, и это существенно выше, чем заявленные 500 К [12] и как раз соответствует переходу к резкому росту ПТ и среднего латерального размера *D_{mean}* ОП с температурой.

Кроме того, повышенной температуры на уровне 400-600 °С достаточно для диссоциации мелких неравновесных островков, коалесценции островков в более крупные и высокие, что задерживает перколяцию и приводит к увеличению ПТ и

диаметра островков. Происходит стимулирование вертикального роста, заброс адатомов на верх островков. Более высокие островки быстрее коалесцируют и задерживают ПП.

При 500 °С наблюдается укрупнение островков по механизму слипания, когда два (или больше) отдельных островка, соединяясь в результате контакта, образуют один островок-агрегат. Температуры и/или времени недостаточно, чтобы островки смогли принять равновесную округлую форму. В процессе округления возможны новые контакты с соседями, и в экспериментах в ряде случаев наблюдалось резкое уменьшение сопротивления после прекращения осаждения, но при еще сохраняющейся высокой температуре. В результате на Рисунке 4.296, при 500 °С видна пленка с островками-агрегатами неправильной формы, создающими почти лабиринтную структуру.

При 600 °С наблюдаются островки равновесной круглой формы и близкие по размерам (Рисунок 4.29г). В этом случае их формирование происходило по механизму «созревания» - рост за счет диффузионного потока адатомов от более мелких островков, и было остановлено в фазе промежуточного равновесия. Дальнейшее осаждение вещества вызвало бы зарастание каналов, случаи слипания островков и формирование перколяционных путей.



Рисунок 4.31 – а) Зависимость от времени сопротивления (фрагмент), измеренная в процессе роста железа на R-плоскости сапфира при 450 °C и частоте повторения лазерных импульсов 1 Гц; б) Зависимость времени отклика системы τ от температуры. На вставке: та же зависимость, перестроенная в аррениусовых координатах ln(1/τ)-1/T.

Был также проанализирован релаксационный отклик на временной зависимости сопротивления (Рисунок 4.31а). Он выглядит как резкий провал с постепенным возвращением к равновесному уровню сигнала. Падение сопротивления обусловлено

высокой плотностью мелких неравновесных островков на открытой поверхности подложки, через которые осуществляются прыжки носителей тока, и в меньшей степени увеличением температуры за счет энергии падающих атомов.

Зависимость времени т, необходимого для того что бы система пришла в равновесие после очередной порции материала, испаренного единичным лазерным импульсом служит дополнительным аргументом для того, что температуры на уровне 400-600 °C достаточно для диссоциации мелких неравновесных островков, коалесценции островков в более крупные и высокие, что задерживает перколяцию и приводит к увеличению ПТ и диаметру островков. Такая зависимость времени отклика от температуры показана на Рисунке 4.316. При малых температурах это время больше, чем время между единичными импульсами. При температуре порядка 350 °C примерно равна времени между импульсами, т. е. $\tau \sim 1$ с. С увеличением температуры роста до 600 °С время отклика уменьшается почти на порядок.

Однако следует заметить, что величина τ не является постоянной. Так для температуры 600 °C она уменьшается от 0,14 с (на стадии независимого роста) до 0,08 с непосредственно перед ПП. При построении зависимости на Рисунке 4.316 использовались значения τ приблизительно в середине диапазона между точками A и B на Рисунке 4.27. В данном случае время релаксационного отклика соответствует времени жизни адатома (Раздел 1.1.2) $\tau = 1/N_{sat}D$. При постоянстве N_{sat} можно записать: $1/\tau = N_{sat}D$, где D - коэффициент диффузии равный $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$, где E_a - энергия активации диффузии, k - постоянная Больцмана.

Перестройка зависимости, показанной на Рисунке 4.316 в аррениусовых координатах $ln(1/\tau)$ -1/T (вставка к Рисунку 4.316) дает линейную зависимость с энергией активации $E_a \sim 0,41$ эВ. Энергия активации диффузии атомов Fe на поверхности часто используемой и сходной по параметрам для роста Fe подложки MgO ранее оценивалась не менее 0,4 эВ [366]. Первопринципные расчеты для поверхности MgO (001) дают оценку этой величины от 0,2 до 0,54 эВ [367; 368]. Таким образом, проведенная оценка энергии активации диффузии атомов Fe на R-плоскости сапфира в процессе образования островков дает разумную величину для энергии активации диффузии атомов железа на поверхности R-плоскости сапфира.

4.2.3.3. Влияние скорости осаждения (частоты лазерных импульсов) на рост островковых пленок железа

Пленки железа были выращены на R-плоскости сапфира при частотах лазерных импульсов от 1 до 25 Гц при неизменных параметрах ИЛО. На Рисунке 4.32 приведены ACM изображения ОП железа на R-плоскости сапфира в предперколяционном состоянии выращенные при температуре 600 °C и частотах лазерных импульсов 3, 5, 15 и 25 Гц.

На Рисунке 4.33 приведены зависимости ПТ и латерального размера островков D_{mean} островковых пленок Fe на R-плоскости сапфира в зависимости от частоты лазерных импульсов для температуры роста пленок 600 °C.



Рисунок 4.32 – АСМ изображения ОП железа, выращенных методом ИЛО на R-плоскости сапфира при температуре 600 °С при частоте лазерных импульсов 3, 5, 15 и 25 Гц.

Обращает на себя внимание необычный характер поведения зависимости параметров ОП от частоты импульсов и, как следствие, средней скорости осаждения. Общепринятым считается, что увеличение скорости роста ведет к уменьшению времени наступления перколяции и уменьшению размера островков как для непрерывных методов испарения [369], так и для импульсных [49] (также наблюдается уменьшение толщины пленки перед ПП) [369]. Однако, все предыдущие исследования проводились для низких температур роста пленок, близких к комнатной. Эксперименты по зависимости роста островковых пленок от частоты лазерных импульсов при относительно больших температурах неизвестны.

На зависимости наблюдается рост ПТ пленок железа на R-плоскости сапфира при увеличении частоты лазерного излучения до 15 Гц и последующий спад ПТ с ростом частоты. Объяснить такое поведение зависимости морфологии от частоты лазерных импульсов можно только, учитывая специфические особенности ИЛО: сверхвысокую плотность потока частиц в импульсе ~10¹³/см²сек и их высокую энергию 10-100 эВ. Эти два одновременно действующих и конкурирующих фактора противоположно влияют на процессы роста островков и, как следствие, на размер островков и ПТ. Фактор скорости реализует высокую плотность зародышей, размер которых меньше, чем равновесный для данной температуры размера, ускоряя перколяцию, а фактор энергии стимулирует поверхностную диффузию, задерживая перколяцию.

Для объяснения вида зависимости, прежде всего, соотнесем длительность релаксации возмущения, вызванного микросекундным импульсом потока частиц, со временем ожидания следующего импульса.

Релаксационный отклик на временной зависимости сопротивления выглядит как резкий провал с пологим возвращением к равновесному уровню сигнала (Рисунок 4.31а). Падение сопротивления обусловлено в основном высокой плотностью мелких неравновесных островков на открытой поверхности подложки, через которые осуществляются прыжки носителей тока, и в меньшей степени увеличением температуры за счет энергии падающих атомов. Измеренная в экспериментах длительность отклика τ уменьшается с увеличением температуры роста и при 600 °C приблизительно равна 0,1 с. Поэтому при относительно небольших частотах лазерных импульсов система островков успевает прийти в равновесное состояние до начала очередного импульса, и увеличение ПТ и D_{mean} на участке 1-15 Гц на Рисунке 4.33 следует объяснить действием энергетического фактора. Как известно, бомбардировка

высокоэнергетичными частицами повышает кратковременную эффективную температуру на поверхности растущей пленки [363]. Поэтому при увеличении частоты импульсов действие энергетического фактора усиливается.



Рисунок 4.33 – Зависимость перколяционной толщины (квадраты) и латерального размера островков *D_{mean}* (кружки) ОП железа, выращенных на R-плоскости сапфира при T = 600 °C, от частоты лазерных импульсов.

При частоте более 15 Гц преобладает фактор скорости, система не успевает прийти в равновесие за время между импульсами, количество неравновесных мелких зародышей сохраняется на ненулевом уровне. Поэтому время, необходимое для достижения перколяции, уменьшается и наблюдается уменьшение толщины ПП. Таким образом, снижение на этом участке - результат усиления действия фактора скорости с увеличением частоты импульсов. Последнее полностью должно соответствовать условиям роста пленок, реализованным ранее при их росте при низких температурах [28].

На наличие излома зависимости ПТ пленок Ag от частоты повторения лазерных импульсов ранее указывалось в [49], но экстремум в зависимости не наблюдался. Отметим, что температуры роста пленок составляла всего 40 °C.

Очевидно, что в максимуме зависимости на Рисунке 4.33, время отклика τ сравнивается со скважностью импульсов лазера. Исходя из этого, с помощью

зависимости τ от температуры, можно определить эффективную температуру роста для частоты 15 Гц, которая составляет около 690 °C.

Известно, что осаждение атомов металла с кинетической энергией более 10 эВ может иметь несколько эффектов, включая реиспарение, встраивание в края ступеней, создание пары адатом и/или вакансия, распад малых островков и гипертермальная диффузия. Из этих механизмов, создание пары адатом-вакансия считается наиболее перспективным средством объяснения ускорения коалесценции, поскольку ожидается, что увеличение скорости образования мобильных адатомов ускорит коалесценцию, обусловленную поверхностной диффузией.

Почему энергетический эффект усиливается с увеличением частоты? Благодаря энергетическому воздействию в течение импульса потока стимулируется заброс адатомов наверх и происходит вертикальный рост островков. Они становятся выше, чем это должно быть при данной температуре без воздействия высокоэнергетичных частиц. При том же объеме островки имеют меньшие латеральные размеры. Это подтверждается приведенным профилем АСМ изображений ОП одинаковой номинально толщины, выращенных ИЛО и термически [370]: ИЛО-островки выше и имеют выпуклую сферическую форму, в отличие от плоских термических. После прекращения импульса, система стремится к равновесному состоянию, и высокая температура, 600 °C, способствует этому. Барьер ЭШ легко преодолевается при перемещении «избыточного» вещества сверху вниз. Чем выше островки, тем меньше время их коалесценции, тем дольше задерживается перколяция. Чем меньше интервал между импульсами, тем в большей степени сохранится энергетический эффект.

Скорость диффузии атомов в ИЛО достаточно велика, чтобы привести к значительному снижению плотности зародышей в течение периода между двумя последующими импульсами. В период ожидания зародыши все еще подвижны, но с гораздо более низкими скоростями чем атомы. Поэтому происходит «созревание Оствальда», т. е. диссоциация мелких зародышей и переход атомов на более крупные островки при сохранении относительно высокой плотности зародышей. После запуска следующего лазерного импульса островки снова приходят в движение, и многие «одиночные» зародыши рассеиваются, но через короткое время присоединяются к «медленным» центрам нуклеации, чтобы достичь стабильного состояния [371].

Полученные результаты показывают, что при увеличении частоты от 1 до 15 Гц наблюдается обратное: увеличение перколяционного порога толщины и размера

островков от 15 нм и 30 нм до 38 и 120 нм, соответственно. И только при более существенном увеличении скорости (частоты до более 15 Гц) выполняется общая закономерность - приближается во времени ПП и уменьшаются размеры островков.

Аналогичным образом можно получить и ОП Ni.

Таким образом: Методом АСМ исследована морфология ОП железа. Это позволило точно определять ПП. Зафиксированы различные фазы формирования островковой структуры. Определены режимы устойчивого роста ОП, связь морфологии и режимов роста с температурой и частотой импульсов. Конденсация при малых «пересыщениях»: температура 500-600 °C, скорость 0,2-1,0 нм/мин, позволяет растягивать во времени процессы формирования пленок до 100-1000 с, что создает условия для их исследования и получения из них метаматериалов с заданными параметрами.

Зависимость морфологии ОП Fe от температуры аналогична известным по литературным данным и соответствует зависимости для ОП различных металлов полученных методом ИЛО. Зависимость морфологии ОП Fe от частоты радикально отличается от известных результатов: при высокой фиксированной температуре 600 °C зависимость номинальной ПТ и среднего размера островков имеют максимум. Такую зависимость морфологии ОП можно объяснить конкуренцией двух противоположно направленных тенденций, присущих методу ИЛО: увеличение числа зародышей на участках подложки и стимулирование диффузии за счет высокой открытых кинетической энергии падающих частиц. Первая - ускоряет наступление ПП, вторая задерживает. Когда время между импульсами больше времени релаксации воздействия импульсных потоков. процессы релаксации после каждого отдельного импульса можно считать независимыми, и система приходит в равновесие до следующего импульса. Если время релаксации больше времени между импульсами, количество зародышей не успевает срелаксировать и их минимальное количество увеличивается с повышением частоты следования импульсов. При температуре роста 600 °С время релаксации сравнивается с интервалом следования импульсов при частоте повторения импульсов ~15 Гц.

4.3. Наноструктуры на основе ферромагнитных металлов

4.3.1. Однодоменное состояние прямоугольных пленочных структур из железа

Для возможного использования пленок ферромагнитных материалов в качестве спиновых инжекторов и детекторов, необходимо понять, каковы должны быть размеры и кристаллографическая ориентация таких структур. Для этого были изготовлены прямоугольные наноструктуры из пленок Fe (001) и Fe (011) с различными аспектными соотношениями и ориентированные различным образом относительно осей легкого намагничивания (ОЛН) Fe [340-342; 346-349]. В эпитаксиальных структурах картина распределения намагниченности существенно зависит от ориентации структуры относительно оси легкого намагничивания, которая для Fe совпадает с направлением [100].

Оказалось, что в пленках Fe (011) при ориентации длинной оси прямоугольника вдоль ОЛН [100] микроструктура находится в квазиоднодоменном состоянии вплоть до ширины 2 мкм (Рисунки 4.34а и 4.34б). На МСМ изображении виден темный и светлый контраст, который можно интерпретировать как контраст от магнитных полюсов. Однако, при уменьшении аспектного соотношения такие прямоугольные структуры могут переходить в вихревое состояние.



Рисунок 4.34 – (а) Топография и (б) МСМ контраст эпитаксиальной структуры из Fe (011) с размерами 1×8 мкм², ориентированной длинной стороной вдоль ОЛН [001]; и (в) МСМ контраст микроструктуры из Fe (011) с размерами 4×8 мкм², ориентированной длинной стороной перпендикулярно ОЛН [001]. Толщина обеих структур 100 нм.

Для структур, ориентированных перпендикулярно оси легкого намагничивания, однодоменное состояние не наблюдается (Рисунок 4.34в). При большей ширине

структуры разбиваются на полосчатые домены. На Рисунке 4.35 показана зависимость ширины полосчатых доменов в зависимости от ширины прямоугольной структуры в диапазоне ширины 0,5 - 8 мкм для трех толщин структур 50, 100 и 150 нм.



Рисунок 4.35 – Зависимость ширины полосчатых доменов от ширины микроструктуры. Кружки - толщина структуры 50 нм, треугольники толщина 100 нм, квадраты толщина 150 нм, шестиугольники результат микромагнитного расчета для микроструктур толщиной 100 нм.

Оказалось, что в пределах ошибки измерений, ширина доменов не зависит от толщины структуры и определяется только ее шириной. Можно аппроксимировать полученные экспериментальные результаты корневой зависимостью ширины домена от ширины микроструктуры $a \sim w^{1/2}$. В качестве математической модели может быть использована модель плоской пластинки ширины w, длины l и толщины d, разбитой на одинаковые почти прямоугольные домены с противоположным направлением намагниченности, а также малые замыкающие домены [372]. Согласно этой модели для ширины домена справедлива формула:

$$a = (2w\sigma/K_1)^{1/2}, \tag{4.2}$$

где σ - энергия единицы поверхности доменной стенки,

 K_{I} - константа анизотропии.

В данном конкретном случае формулу (4.2) можно использовать только приближенно, поскольку выведена она для макроскопической пластинки, а не для микроструктуры. Однако, с точностью до числового коэффициента порядка единицы она дает правильную зависимость. Более точную теоретическую зависимость ширины домена от ширины микроструктуры могут дать микромагнитные расчеты. Расчеты проводились по трехмерной модели. Размер ячейки счета составлял $5 \times 5 \times 5$ нм³. Энергия анизотропии рассчитывалась по формуле для пленок Fe (011) толщиной 60 нм, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем Мо из работы [171]:

$$E_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_2^2) + K_u(1 - \alpha_1^2),$$
 (4.3)
где $K_1 = 6,3 \times 10^5$ эрг/см³ – константа кубической анизотропии, $K_u = 3,0 \times 10^5$ эрг/см³ - константа одноосной анизотропии, вызванной напряжениями в пленки вследствие несоответствия решеток пленки и подложки. В качестве начального распределения намагниченности бралось разное число полосчатых доменов. Оказалось, что результаты микромагнитного расчета достаточно хорошо ложатся на корневую зависимость, полученную при аппроксимации экспериментальных результатов.



Рисунок 4.36 – МСМ изображения и микроструктур размерами 1×8 мкм² (а) и 0,2×2 мкм² (б), а также результаты расчета магнитного строения микроструктуры размерами 1×8 мкм²: распределение намагниченности (в) и смоделированный МСМ контраст (г).

Для пленок Fe(001), т.е. когда в плоскости пленки расположены две оси легкого намагничивания, ориентация мостика вдоль оси [110] не дает однодоменного состояния. Ориентация вдоль оси [100] может привести к квазиоднодоменному состоянию только при ширине полосок менее 1 мкм и больших аспектных отношениях. Для структуры 1×8 мкм² бо́льшая часть структуры, действительно может находиться в однодоменном состоянии (Рисунок 4.36а-г) и такое магнитное строение представляет практический интерес с точки зрения разработки спиновых инжекторов и детекторов, потому что в средней части микроструктуры может быть контролируемая однородная спиновая поляризация.

4.3.2. Магниторезистивный эффект в эпитаксиальных никелевых структурах

В предыдущих разделах было показано, что на А-плоскости сапфира можно вырастить пленки Ni с остаточной длиной свободного пробега более 600 нм, что

достаточно для изготовления структур, в которых можно реализовать баллистический электронный транспорт. Простейшей структурой, в которой можно наблюдать проявление баллистики, является четырехтерминальная (крестообразная) структура. В структурах, четырехтерминальных изготовленных таких как на основе полупроводниковых гетероструктур на двумерном электронном газе высокой подвижности [78], так и из эпитаксиальных пленок тугоплавких металлов с большой остаточной длиной свободного пробега электронов [80], наблюдается отрицательное изгибное сопротивление.

Для возможного наблюдения баллистики из эпитаксиальной пленки никеля толщиной 200 нм, выращенной в оптимальных условиях, методом электронно-лучевой литографии, использованной для изготовления наномаски, с последующим ионным травлением [305], были изготовлены крестообразные наноструктуры. Ширина плеч такой структуры равнялась 0,4 мкм. Остаточная ДСП определялась по измерению величины RRR. В результате для трех различных наноструктур были получены значения $l \sim 0,6$ мкм, что указывает на возможность баллистического транспорта в крестообразных наноструктурах.

С помощью электронно-лучевой литографии и последующего ионного травления были изготовлены наноструктуры, состоявшие из двух крестов и двух мостиков с длинами 2 и 1 мкм, показанные на вставке к Рисунку 4.37а. Измерения магнитосопротивления мостиков с длинами 2 и 1 мкм и изгибное сопротивление крестообразных структур было выполнено при температуре жидкого гелия и при комнатной температуре [312; 310; 345]. Направление магнитного поля было параллельно либо перпендикулярно току (и длине структуры).

Продольное магнитосопротивление длинного мостика при комнатной температуре показано на Рисунке 4.37а. На кривой магнитосопротивления видны два минимума, характерные для анизотропного магнитосопротивления. Магнитосопротивления длинного и короткого мостиков качественно одинаковы, различия составляют не более 0,5 %.

Измерения магнитосопротивления мостиков длиной 2 и 1 мкм и изгибного сопротивления креста также были выполнены при 4,2 К, когда электроны обладают большим ДСП. Направление магнитного поля в плоскости было параллельным (продольным) или перпендикулярно (поперечно) току. Кривая магнитосопротивления мостика при 4,2 К показана на Рисунке 4.376. Продольное магнитосопротивление

длинного мостика аналогично показанному на Рисунке 4.37а. Магнитосопротивление длинного и короткого мостиков было качественно одинаковым.



Рисунок 4.37 – а) - кривая продольного магнитосопротивления эпитаксиального Ni мостика длиной 1 мкм и шириной 0,4 мкм при комнатной температуре. *ДR/R* = 1,32 %. Стрелки показывают направление развертки магнитного поля; б) - продольное магнитосопротивление при 4,2 К Ni мостика длиной 2 мкм.

Магнитосопротивление крестообразных структур было измерено в полях до 400 Э. Измерения магнитополевых зависимостей изгибного сопротивления креста проводились при температуре жидкого гелия и при комнатной температуре. Направление магнитного поля располагалось в плоскости подложки. Величины изгибных магнитосопротивлений отрицательны в случае измерений при 4,2 К, что свидетельствует о баллистическом электронном транспорте, когда ДСП электронов превышает ширину плеча креста. Продольное изгибное магнитосопротивление при 4,2 К в виде петли гистерезиса аналогична характерной петле намагничивания для магнитных материалов. (Рисунок 4.38а). Эффект магнитосопротивления является гигантским, более 260 %. Поперечное магнитосопротивление для крестообразной наноструктуры имеет два минимума (Рисунок 4.38б), как и в случае для длинного мостика, как было показано на Рисунке 4.376. Эффект магнитосопротивления снова гигантский и превышает 250 %.

При комнатной температуре изгибное сопротивление крестообразной структуры положительно и магнитосопротивление имеет ту же форму, и почти ту же абсолютную величину (не относительную!), что и при 4,2 К. Обе пары кривых являются как бы зеркальными отображениями друг друга относительно оси абсцисс (Рисунок 4.38а,в и Рисунок 4.38б,г). Относительная величина изменения эффекта магнитосопротивления не



превышает нескольких процентов. Эти результаты подтверждают существенное влияние баллистического электронного транспорта на изгибное магнитосопротивление.

Рисунок 4.38 – Продольное и поперечное изгибное магнитосопротивление крестообразной наноструктуры. При 4,2 К: (а) - продольное и (б) - поперечное; при комнатной температуре: (в) - продольное и (г) - поперечное.

Величина магниторезистивного эффекта возрастает с нескольких процентов при диффузионном режиме переноса электронов, когда электроны обладают небольшим значением ДСП (~13 нм) при комнатной температуре, до более, чем 250 % при баллистическом переносе электронов, когда ДСП (~500 нм) превышает поперечную ширину центральной части крестообразной структуры при 4,2 К.

В объемных материалах спин-зависящее рассеяние электронов, вызываемое доменными стенками, мало, поскольку ширина доменных стенок большая. Спинзависящий электронный транспорт вдоль таких стенок является адиабатическим. Но не в случае атомарно гладкой доменной стенки, формирующейся в точечном контакте. Это приводит к неадиабатическому электронному транспорту с гигантским магниторезистивным эффектом, реализуемым в баллистическом режиме.

Магнитная структура зависит от формы образца и влияет на баллистический магниторезистивный эффект. Остаточная ДСП, оцененная из отношения сопротивлений RRR в измеряемой структуре, была *l*~0,6 мкм. Эта величина позволяет реализовать баллистический транспорт в крестообразных наноструктурах с шириной плеча 0,4 мкм. Это подтверждается отрицательным изгибным сопротивлением, измеренным при 4,2 К для крестообразных наноструктур.



Рисунок 4.39 – Топография (а) и магнитный контраст (б) полоски из никеля, покрытой тонким слоем железа, измеренные с помощью MCM.

На МСМ изображениях никелевых наноструктур не удалось получить детальной картины распределения намагниченности в крестообразных структурах, вероятно из-за наличия антиферромагнитного оксида никеля на поверхности структуры. Детальное исследование требует использования исследований магнитного контраста в вакууме для того, чтобы повысить чувствительность метода. Однако, магнитный контраст никелевых наноструктур можно увидеть, используя покрытие пленки Ni *in situ* тонким слоем железа толщиной ~5 нм. В этом случае, как видно из Рисунке 4.396, проявляется магнитный контраст структуры. Но в этом случае невозможно гарантировать, что видимое распределение магнитных доменов в структуре в этом случае будет на 100 % соответствовать распределению именно в Ni структуре и покрытие Fe не влияет на это.

Для исключения влияния собственной намагниченности слоя железа на измеряемый магнитный контраст, методом MCM был предварительно исследован тонкий слой железа на сапфировой подложке такой же толщины. В данном случае сигнал обнаружен не был.



Рисунок 4.40 – Топография (а) и магнитный контраст (б) для Ni наноструктур, покрытых тонкой пленкой Fe.

Ha Рисунке 4.40a,б показаны топография и магнитный контраст Fe/Ni наноструктур. Наноструктуры были выполнены в виде полосок, уголков, Т-образных структур и крестов. Ширина плеча наноструктур варьировалась от 0,2 до 2 мкм. В крестообразных наноструктурах было обнаружено асимметричное распределение магнитных доменов (Рисунок 4.40б). Это свидетельствует о нарушении симметрии магнитной доменной приводящим структуры креста, к различию кривых магнитосопротивления, измеренных в эквивалентно направленных внешних магнитных полях (Рисунки 4.38а и 4.38б). По существу, это важно при уменьшении ширины вывода наноструктуры. Согласно результатам пространственного распределения намагниченности, найденным для наноструктур железа, боковые размеры магнитного центральной крестообразных домена могут соответствовать размеру части наноструктур, что в значительной степени приводит к асимметрии креста.

Об асимметрии крестообразных структур в произвольном случае говорит и МСМ изображение крестообразной структуры, изготовленной из эпитаксиальной пленки Fe (001) и ориентированной под углом 45° к осям легкого намагничивания железа, представленное на Рисунках 4.41a и 4.41б. Показано, что магнитное строение в центре крестообразной структуры с шириной плеча 1 мкм не является простым наложением магнитного контраста его плеч. В перекрестии намагниченность, в основном, ориентирована вдоль одной из ОЛН, т.е. под углом 45° по отношению к плечам креста. С

уменьшением ширины креста до 0,5 мкм и менее, магнитное строение центральной части креста переходит к однодоменному строению с направлением намагниченности вдоль одной из ОЛН. На Рисунке 4.41б показано МСМ изображение крестообразной микроструктуры с шириной плеча 0,3 мкм, ориентированной под 45° к ОЛН. Видно, что магнитное строение плеч близко к однодоменному, а в перекрестии намагниченность направлена также вдоль ОЛН.



Рисунок 4.41 – МСМ изображение крестообразной микроструктуры Fe (001), ориентированной под 45° к ОЛН. а) - ширина плеча 1 мкм и длина 4 мкм; б) - ширина плеча 0,3 мкм и длина 2 мкм.

Также были изготовлены наноструктуры из эпитаксиальных пленок Fe (011) с большой остаточной длиной пробега электронов. Однако, в наноструктуре произошло резкое уменьшение величины RRR по сравнению с исходной пленкой и отрицательного изгибного сопротивления не было обнаружено.



Рисунок 4.42 – Зависимость RRR мостиковых структур, изготовленных из эпитаксиальной пленки Fe, от ширины мостика. Для понимания этого эффекта из специально полученной пленки с большим значением RRR = 55,6 (ДСП = 1100 нм) были изготовлены мостиковые структуры шириной 0,5; 1; 2 и 5 мкм. На Рисунке 4.42 показано, что с уменьшением ширины мостиковых структур происходит катастрофическое падение величины RRR до 15,8 при ширине 0,5 мкм и, естественно ДСП, величина которой меньше ширины такой структуры. Последующий отжиг в вакууме таких структур не приводил к существенным изменениям RRR.

Исходя из вида зависимости, следует ожидать дальнейшего падения остаточной ДСП с уменьшением ширины мостика. Таким образом, использовавшийся метод ионного травления не позволил изготовить баллистические структуры из Fe. Остается непонятным, является ли такая размерная зависимость присущей именно для Fe как материала, или при ионном травлении происходит необратимое повреждение как боковых поверхностей, так и объемной структуры пленки.

4.4. Использование диэлектрических пленок

Вырастить оксидные пленки на поверхности эпитаксиальных пленок металлов можно двумя основными способами: непосредственным окислением поверхности в кислородосодержащей атмосфере и с помощью распыления металла в кислороде. Первый способ более простой и может не потребовать сложного вакуумного оборудования, в отличие от второго способа. Для получения пленок NiO были использованы оба этих способа.

4.4.1. Окисление плёнок никеля

Известно, что окисление металла может подчиняться различным законам и иметь линейную, параболическую, логарифмическую или смешанную зависимости толщины окисла от времени.

Так для Ni найдена линейная зависимость окисления Ni. Причём при температурах 580-635 °C энергия активации процесса окисления ~140 кДж/моль, а при 635-740 °C при такой же линейной зависимости энергия активации ~ 243 кДж/моль [373]. В работе [374] и в ссылках в ней указано, что кинетика окисления Ni обычно исследуется при температурах выше 500 °C, и она носит логарифмический характер:

 $h = K \times exp(-E_a / kT) \times log(t)$, где h - толщина окисла, t - время окисления, K - константа скорости реакции, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, E_a - энергия активации.

Энергия активации окисления Ni обычно находится в пределах 2,29 - 2,6 эВ, что связывается с объёмной диффузией Ni. Энергию активации 1,56 - 1,78 эВ связывают с диффузией по дислокациям и по границам зёрен. Ещё более низкие энергии активации в 1,5 и 1,34 эВ найдены при окислении частиц Ni размером 5 мкм и 15 нм, соответственно. Однако, в работе [375] при окислении эпитаксиальных плёнок Ni на поверхности GaN (0001) при логарифмической зависимости скорости окисления энергия активации составила всего 0,15 эВ.

В настоящей работе плёночные структуры Ni были выращены через маску в виде мостика на R-плоскости сапфира путём лазерного распыления мишени из высокочистого Ni. После этого проводилось измерение электрического сопротивления мостиковых структур. Затем плёнки структуры помещались в муфельную печь, и проводилось окисление на воздухе при заданной температуре печи в течение определённых периодов времени.

Для контролируемости процесса окисления температура печи была более низкой, чем используемая для изучения окисления Ni в других работах, и находилась в пределах 200-350 °C. После каждого окисления проводились электрические измерения, по результатам которых вычислялась толщина окисленного слоя Ni. Принималось, что окисление происходит изотропно, а сопротивление пленки изменяется пропорционально изменению толщины.

Зависимость толщины плёнки от времени при различных температурах хорошо аппроксимируется логарифмической зависимостью, как показано на Рисунке 4.43а.

Однако теоретически возможна также и параболическая зависимость. В общем случае кинетика окисления может подчиняться закону: $h = K \times t^n$, где h - толщина окисла, t - время окисления, K - константа скорости реакции.

Зависимости изменения толщины пленок от времени показаны на Рисунке 4.43а, из которого были найдены константы скоростей реакций, и для вычисления энергии активации процесса окисления построены их зависимости в аррениусовых координатах (Рисунок 4.43б). Для вычисления констант скорости реакции график зависимости был построен в двойных логарифмических координатах. Экспериментальные данные





Рисунок 4.43 – а) - толщина окисленного слоя Ni в зависимости от времени при температурах 200, 250, 300 и 350 °C. б) - зависимость константы скоростей реакции окисления от температуры в координатах Аррениуса. Кружки - аппроксимация по параболическому закону, квадраты - аппроксимация по логарифмическому закону.

Из полученной линейной зависимости вычислена энергии активации окисления 61,2 кДж/моль или 0,63 эВ. Энергия активации, оцененная по логарифмической аппроксимации, совпала с оценкой по степенной зависимости (Рис. 4.436). На столь небольшом интервале времени разделить эти достаточно близкие зависимости не представляется возможным. Полученная энергия активации достаточно сильно отличается от других известных экспериментальных результатов [368-370]. Такие различия могут быть связаны с кристаллической структурой, наличием дефектов и примесей, а в данном случае могут быть связаны и с тем, что тонкая эпитаксиальная пленка Ni может иметь неравновесную напряженную структуру.

4.4.2. Геометрические эффекты в вольт-амперных зависимостях крестообразной МДМ структуры Ni/NiO/Fe

С использованием эпитаксиальных пленок Ni были изготовлены крестообразные структуры. На первом этапе на поверхности сапфира с помощью ИЛО через маску выращивался полоска Ni шириной 0,1 мм. Затем полученная пленка помещалась в муфельную печь, в которой при контролируемой 15 % влажности пропускаемого воздуха проводился процесс окисления выращенной плёнки. Толщина полученного оксида

никеля контролировалась по изменению сопротивления дорожки, т.к. считалось, что окисление в печи происходит изотропно. Также были изготовлены образцы из выращенных через маску чистых никелевых дорожек, на которых на поверхности никеля в результате его взаимодействия с окружающей средой образовывался только естественный. На последнем этапе верхнюю металлическую дорожку шириной 200 мкм из Fe наносили через металлическую маску перпендикулярно нижней дорожке из никеля с использованием электронно-лучевого испарения. На данной стадии метод ИЛО не использовался, поскольку высокоэнергетичные частицы, получаемые в методе лазерного распыления, могли повреждать слой диэлектрика. Толщины слоев металлов, как Ni, так и Fe, составляли около 60 нм. Схема полученной структуры и схема электрических измерений показана на вставке к Рисунку 4.44. Во время электрических измерений изготовленных структур между контактами 1 и 2 пропускался ток, при этом измерялось напряжение $U = \varphi_3 - \varphi_4$, где φ_3 и φ_4 потенциалы на контактах 3 и 4, соответственно. Возможности измерительной установки позволяли проводить развертку тока І в том числе, до максимальных значений от -0,1 до +0,1 А. Дифференциальное сопротивление крестообразной структуры определялось стандартным способом как $R_{+} = dU/dI$.

Зависимость дифференциального сопротивления крестообразных структур в зависимости от толщины разделяющего слоя NiO, измеренного при малых токах, показана на Рисунке 4.44. Как видно из представленных на рисунке экспериментальных при окисла выбранной геометрии данных, малых толшинах В измерений дифференциальное сопротивление крестообразной структуры отрицательно, но по мере увеличения толщины окисла, дифференциальное сопротивление возрастает увеличением толщины окисного слоя и переходит в область положительных значений [376].

Для объяснения этого необходимо рассмотреть два предельных случая: 1) с пренебрежимо малой толщиной изолирующего слоя и 2) наоборот, с относительно большой толщиной слоя NiO. В первом случае фактически получается планарная геометрия изучаемой структуры, поскольку сопротивлением изолирующего слоя можно пренебречь и вольт-амперная зависимость такой структуры в области малых токов линейна и имеет отрицательный наклон в используемой геометрии. В случае толстого слоя оксида наклон вольт-амперной зависимости положителен и при малых значениях тока его зависимость также близка к линейной. Во втором случае фактически

реализуется геометрия измерений, близкая к классической четырехточечной схеме измерения сопротивления. Можно считать, что сопротивление подводящих металлических дорожек пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением слоя оксида, на котором происходит основное падение напряжения, и схема измерений, таким образом, соответствует условиям вертикального транспорта.



Рисунок 4.44 – Дифференциальное сопротивления в области малых измерительных токов крестообразной структуры Ni/NiO/Fe в зависимости от толщины окисла. На вставке: СЭМ-изображение структуры и схемы измерений с нумерацией контактов. Положительное направление тока показано стрелкой.

Когда ни планарный, ни вертикальный транспорт не являются доминирующим, т.е. в промежуточном случае, в крестообразных структурах в виде двух пересекающихся полосок-электродов возникает конкуренция между латеральным и вертикальным транспортом. Прямое определение сопротивления таких структур в этом случае не является вполне корректным. «Удельное сопротивление» слоя NiO весьма значительно увеличивается от 0,004 до 5 Ом×см при возрастании толщины окисла от 4 до 37 нм, если его формально вычислить из дифференциального сопротивления положительной части графика на Рисунке 4.44 и геометрических параметров структуры. Известно, что удельное сопротивление NiO может сильно меняться в зависимости от условий получения в диапазоне 0,125 - 65 Ом×см, указанном в работе [377] (при толщине NiO порядка 300 нм). Тем не менее, вычисленное удельное сопротивление для

экспериментально полученных образцов с большими толщинами окисла вполне укладываются в этот диапазон, но эти значения существенно отличаются от приведённых выше значений удельного сопротивления для малых толщин NiO. Это указывает на то, что в данном случае улучшение однородности слоя NiO при увеличении его толщины, а также в большей мере, влияние геометрического эффекта на измеряемое дифференциальное сопротивление крестообразных структур приводит к значительному уменьшению «удельного сопротивления» в области малых толщин окисла. Так, при малых толщинах диэлектрика такое сопротивление может быть даже отрицательным.

Также были проведены расчеты распределения потенциала для модельной структуры, показанной на вставке к Рисунку 4.45, с целью подтверждения экспериментальных результатов по изменению знака измеряемого напряжения. Модельная структура состояла из нижней никелевой дорожки шириной 100 мкм и толщиной 60 нм, прослойки NiO толщиной 10 нм с размерами 100×200 мкм² и верхней дорожки из железа шириной 200 мкм и толщиной 60 нм. Длина дорожек при рассчетах была выбрана равной 600 мкм. Для расчета использовалась библиотека FiPy для языка программирования Python³. Для уравнения протекания тока в диффузионном режиме решалась краевая задача. Полагалось, что в каждой точке структуры плотность тока *j* линейно зависит от напряженности электрического поля *E* как *j* = σE , где проводимость σ - скаляр. Из уравнения непрерывности для тока с учетом того, что накопления заряда не происходит, (∇j)=0 и определения напряженности *E* = $-\nabla f$, получается уравнение для потенциала *f*:

$$\nabla(\sigma \nabla f) = 0. \tag{4.4}.$$

Использовались следующие граничные условия. На левый конец верхней дорожки (точка 1 на вставке к Рисунку 4.45) подавался постоянный ток с плотностью 7,6×10⁹ A/м², а на переднем конце нижней дорожки (точка 2 на вставке к Рисунку 4.45,) выставлялся потенциал 0 В. На остальных границах задавалось условие отсутствия составляющей тока нормальной к границе. В областях структуры, соответствующим верхней и нижней дорожкам-электродам, брались табличные значения σ при комнатной температуре (удельное сопротивление $\rho_{Ni} = 6,28$ мкОм×см [110]) и их зависимостью от температуры пренебрегалось. В прослойке NiO σ считалась параметром, который можно

³ Partial Differential Equations with Python (FiPy). http://www.ctcms.nist.gov/fipy
варьировать, что давало возможность моделировать, например, влияние температуры образца на проводимость NiO прослойки.

Для сравнения рассматривалась также структура меньших размеров, чем в эксперименте, которая состояла из нижней дорожки Ni толщиной $d_{Ni} = 60$ нм и шириной $w_{Ni} = 1$ мкм, прослойки NiO толщиной $d_{NiO} = 10$ нм с латеральными размерами 1×2 мкм² и верхней дорожки Fe толщиной $d_{Fe} = 60$ нм и шириной $w_{Fe} = 2$ мкм. Длина дорожек была выбрана равной $L_{Ni} = L_{Fe} = 6$ мкм.



Рисунок 4.45 – Расчитанное сопротивление структуры в зависимости от сопротивления прослойки NiO при фиксированной плотности тока. Квадраты - для структуры 100×200 мкм², кружки - для структуры 1×2 мкм². Сплошной линией показана подгонка по формуле (4.5). На вставке: общий вид структуры, использовавшийся при расчетах.

Расчетная зависимость измеряемого сопротивления от сопротивления прослойки NiO при фиксированном токе $7,6 \times 10^9$ A/м² показана на Рисунке 4.45. Сопротивления нормированы сопротивление квадрата графике на пленки никеля, $R_{\square Ni} =$ на $\rho_{Ni}/d_{Ni} = 1,1$ Ом. Из рисунка видно, что результаты расчета для структур малых и больших размеров совпадают. При этом следует заметить, что при сохранении сопротивления прослойки ее проводимость NiO при уменьшении латеральных размеров в 100 раз должна увеличиться в 10⁴ раз (пропорционально квадрату коэффициента масштабирования). Отсюда следует, что для рассмотренных эффектов, важно отношение геометрических размеров структуры. Поэтому, экспериментально

полученные результаты для больших размеров, можно использовать и для малых размеров до тех пор, пока диффузный транспорт сохраняется. Собственно, эти данные еще раз подтверждают рассмотренное в Главе 3.5 (Рисунок 3.47) постоянство отношения изгибного сопротивления к сопротивлению на квадрат R_b/R_{\Box} в диффузионном режиме.

Данные на Рисунке 4.45 хорошо аппроксимируются зависимостью:

$$\frac{R_{+}}{R_{\square Ni}} = -0.2 + \frac{\left(R_{NiO}/R_{\square Ni}\right)^{2}}{\left(R_{NiO}/R_{\square Ni} + 0.35\right)}$$
(4.5).

При малых значениях сопротивления междуслоевого окисла NiO, соотношение планарного изгибного сопротивления металлической крестообразной структуры и сопротивления на квадрат металлических подводящих электродов имеет отрицательный знак и величину порядка 0,2. При больших сопротивлениях прослойки NiO, сопротивление структуры положительно и равно сопротивлению диэлектрической Основное падение напряжения приходится слой диэлектрика пленки. на В использованной геометрии измерений случая, сопротивление для когда диэлектрической прослойки велико. Дифференциальное сопротивление положительно поскольку вольт-амперная характеристика имеет положительный наклон. С уменьшением сопротивления слоя NiO, все большее значение приобретает латеральный транспорт. В этом случае свой вклад в разность потенциалов вносят как вертикальный, так и латеральный транспорт и уже нельзя говорить о корректном измерении реального сопротивления. Наконец, центральная часть креста играет роль плоского двухслойного металлического проводника, на котором при пропускании тока и измеряется падение напряжение В случае очень тонкого разделяющего диэлектрика, когда его сопротивление становится существенно меньше, чем сопротивление подводящих проводников. Это приводит к тому, что потенциал φ_4 становится выше, чем φ_3 и измеряемое напряжение становится отрицательным. Таким образом, показано, что в зависимости от соотношения сопротивлений металлических электродов и оксида металла изгибное дифференциальное значение структуры может менять знак, безотносительно к численным значениям, в результате расчетов.

С увеличением измерительного тока на вольт-амперных зависимостях начинает проявляться нелинейность. При малой толщине окисла с увеличением тока наклон вольт-амперной зависимости увеличивается по абсолютной величине, оставаясь при этом отрицательным.

В случае толстого окисла по мере увеличения тока наклон кривой и, соответственно, дифференциальное сопротивление образца уменьшается. Аналогичное поведение наблюдается и для туннельных структур, со значительно меньшей толщиной изолирующего слоя. Но в данном случае нельзя говорить о туннельном характере вольтамперной зависимости, из-за малой плотности туннельного тока при больших толщинах изолирующей прослойки. При этом нельзя исключать влияние нагрева при пропускании относительно больших токов на сопротивление изолирующей прослойки.

Возможен случай, когда положительный наклон вольт-амперной зависимости сменится отрицательным наклоном, когда при нагреве оксидного слоя NiO сопротивление его значительно уменьшится в соответствии с данными на Рисунках 4.44 и 4.45. Этот вариант наблюдается в образцах при толщинах окисного слоя NiO 8-10 нм. Вольт-амперная зависимость такого образца показана на Рисунке 4.46 (кривая 1). Наклон вольт-амперной зависимости образца при относительно малых значениях пропускаемого тока наблюдается положителен. При увеличении тока, как в положительном, так и отрицательном направлении наклон кривой постепенно меняется, и происходит переход на ветвь вольт-амперной зависимости с отрицательным наклоном. В результате, вольт-амперная зависимость имеет вид инвертированной *N*-образной зависимости. Показанное на Рисунке 4.46 дифференциальное изгибное сопротивление, имеет положительный участок при токах в диапазоне от -50 до 50 мА, и уменьшается при дальнейшем увеличении тока, переходя в отрицательную область при более высоких значениях тока. Такое поведение демонстрируют структуры в достаточно узком диапазоне толщин слоя NiO. Для сравнения на Рисунке 4.46 (кривая 3) приведена также вольт-амперная зависимость для полоски Ni с масштабирующим коэффициентом 1/250

В планарной геометрии изгибное напряжение увеличивается с ростом сопротивления на квадрат пленочной структуры. При пропускании достаточно большого тока диссипация энергии приведет к разогреву дорожек и росту их сопротивления, поскольку, дорожки структуры изготовлены из металла. Зависимость сопротивления подводящей Ni дорожки от величины пропускаемого тока имеет квадратичную зависимость, что свидетельствует о разогреве образца. Для различных образцов при максимальном пропускаемом токе в 0,1 A отношение сопротивления к исходному сопротивлению при комнатной температуре (20 °C), измеренному при малых токах, находилось в интервале от 1,16 до 1,5. Чтобы оценить величину возможного

255

нагрева никелевой дорожки использовались удельное сопротивление Ni при 0 °C ρ = 6,14×10⁻⁶ Ом×см и температурный коэффициент сопротивления α_{oNi} = 692×10⁻⁵ K⁻¹ [110]. В условиях эксперимента расчетная температура никелевой дорожки оценивалась в интервале от 150 °C до величины более, чем 450 °C. Реальная температура в силу неидеальности реальных параметров структуры могла отличаться от расчетной. Известно, что многие оксиды переходных металлов могут значительно изменять своё сопротивление с температурой. Показано, что их сопротивление может изменяться с увеличением температуры на несколько порядков [378], например, для NiO с увеличением температуры от 20 до 250 °C сопротивление может уменьшиться почти на порядок [377].

Естественно ожидать, что разогрев слоя NiO между обкладками приведет к уменьшению дифференциального сопротивления такой крестообразной структуры за счет уменьшения сопротивления слоя оксида никеля. При этом сопротивление подводящих контактов-электродов, наоборот, увеличивается, что приведет к еще большему уменьшению отношения $R_{NiO}/R_{\Box Ni}$ и еще большему увеличению эффекта. Таким образом, в области малых токов для структур с толщиной окисного слоя 8-10 нм реализуется ситуация преобладания вертикального транспорта, которая при увеличении измерительного тока и разогреве образца переходит в случай преобладания планарного Такой электронного транспорта. переход сопровождается сменой знака дифференциального сопротивления. Измерения вольт-амперной зависимости в случае, когда образец помещен в охлаждающую жидкость, например, спирт для более существенного отвода тепла от образца подтверждают вывод о влиянии нагрева образца. В этом случае отрицательная величина дифференциального изгибного сопротивления меняет знак при существенно больших значениях тока, а гистерезис на вольт-амперной зависимости практически отсутствует. Аналогичные измерения в использованном диапазоне пропускаемых через структуру токов, проведенные в жидком азоте, вообще не приводят к каким-либо существенным изменениям в вольтамперной зависимости в исследуемом диапазоне токов.

Влияние пропускаемого тока на вольт-амперную зависимость образца можно смоделировать. Принимая, полупроводниковый тип температурной зависимости сопротивления NiO и то, что температурная зависимость никелевой дорожки от тока имеет тот же вид, что и сопротивление Ni электрода, полученного в эксперименте,

(кривая 3 на Рисунке 4.46), сопротивление слоя NiO может быть аппроксимировано формулой:

$$R_{NiO} = R_0 exp \left(\frac{E_a}{T_{RT}} + T_I \right)$$
(4.6),

где E_a - энергия активации, T_{RT} - комнатная температура, $T_I = AI^2$, R_o и A параметры. Подстановка (4.6) в формулу (4.5) дает дифференциальное сопротивление, из которого после интегрирования получается вольт-амперная зависимость.

Наилучшая аппроксимация экспериментальной вольт-амперной зависимости (кривая 1 на Рисунке 4.46) дается формулой:

$$R_{NiO}/R_{\Box Ni} = 0,03 \exp(980/(295 + 11800I^2))$$
(4.7)

где в качестве зависимости $R_{\Box Ni}$ от тока была использована экспериментальная кривая для Ni-электрода (кривая 3 на Рисунке 4.46), $R_{\Box Ni}(I) = k_1 R_{\text{stripe}}(I)$, с величиной $k_1 = 0,0054$ найденной из подгонки.



Рисунок 4.46 – Вольт-амперная зависимость структуры Ni/NiO/Fe с толщиной окисла 8 нм (сплошная кривая 1), ее аппроксимация по формуле (4.7) (штриховая линия 2) и ВАХ Ni- полоски с коэффициентом масштабирования 1/250 (штрих-пунктирная линия 3).

Результат аппроксимации для экспериментальной вольт-амперной зависимости показан на Рисунке 4.46 (кривая 2). Как видно, полученная в результате моделирования кривая количественно описывает экспериментальную зависимость, показывая ее в виде инвертированной *N*-образной зависимости. Величина энергии активации $E_a = 980 \text{ K} \sim 0.1$ эВ, найденная из подгонки, находится в хорошем соответствии с данными из работы [377].

Таким образом, моделирование вольт-амперной зависимости показало, что в случае зависимости сопротивления диэлектрической прослойки от пропускаемого через крестообразную МДМ- структуру тока, можно наблюдать необычную вольт-амперную характеристику в виде инвертированной N-образной зависимости, и это является результатом геометрического и нелинейного токового эффектов.

4.4.3. Обменный сдвиг в плёночных структурах NiO/Ni

Методом лазерного распыления мишени Ni в OCЧ кислороде при давлении $P_{O2}=10^{-4}$ мм. рт. ст. были выращены плёнки NiO. Проводимость у таких пленок отсутствовала, что подтверждает хорошие диэлектрические свойства для достаточно толстых пленок оксида никеля.



Рисунок 4.47 – Зависимость нормированного магнитосопротивления двухслойной пленки NiO/Ni с равными толщинами слоёв 30 нм, выращенной на R-плоскости сапфира, от магнитного поля (поле лежит в плоскости образца). Цифра без звездочки - поле параллельно току, цифра со звездочкой - поле перпендикулярно току): а) 1- непосредственно после осаждения; 2-после отжига в вакууме при температуре 450 °C в течении 1 часа; 3- после отжига в вакууме в течении 1 часа при температуре 550 °C; б) непосредственно после осаждения; 2- после отжига в вакууме при температуре 270 °C в течении 1 часа; 3- после окисления на воздухе в течении 10 мин при температуре 300 °C; 4- после окисления в течении 1 часа при температуре 300 °C.

На поверхности сапфира R- и C- ориентаций были выращены двухслойные пленки NiO/Ni с одинаковой толщиной слоёв в 30 нм. До начала измерений магнитосопротивления, полученные двухслойные структуры отжигались в магнитном

поле при температуре 270 °C, превышающей температуру Нееля (для NiO 252 °C), с последующим охлаждением, находясь при этом в том же магнитном поле. Магнитное поле при этом было ориентировано или вдоль протекающего при измерениях тока, или перпендикулярно ему.

Для того, чтобы получить качественный окисел на поверхности пленки никеля толщиной 50 нм, выращенной методом ИЛО на R-плоскости сапфира были проведены специальные исследования, в которых изучалось влияние низкотемпературного отжига на свойства пленки Ni. Отдельно рассматривалось влияние температуры и влияние окисной пленки на свойства образца. Измерения проводились по четырехточечной методике на образцах, изготовленных в виде мостиков размерами 0,2×2 мм.

При отжиге пленок Ni при температурах ниже 350-400 °C в вакууме при 10⁻⁵ мм рт. ст. магниторезистивные свойства пленок Ni практически не изменялись. Повышение температуры выше 400 °C приводило к значительному возрастанию величины коэрцитивной силы и, соответственно, к сдвигу максимумов и минимумов магнитосопротивления с 20-30 Э до 150-200 Э. При всех использованных ранее температурах отжига все еще не наблюдалось видимого изменения сопротивления образца, что говорит о том, что в объеме образца не происходило заметных структурных трансформаций (Рисунок 4.47а).

Также пленки Ni окислялись на воздухе при различных температурах и временах окисления. На Рисунке 4.476 показаны результаты измерения магнитосопротивления окисленных пленок Ni. Видно, что окисление на атмосферном воздухе при температуре 300 °C приводит к заметному росту коэрцитивной силы (до 150-200 Э), в то время как отжиг в вакууме при аналогичной температуре величину коэрцитивной силы не изменяет (кривые 2 и 3 на Рисунке 4.476).

В результате проведенных экспериментов оказалось, что по своему влиянию на магниторезистивные свойства отжиг при высокой температуре и окисление Ni пленки качественно похожи. Можно предположить, что причиной изменения магнитных свойств Ni пленки является деградация поверхности, как в случае отжига при высокой температуре, так и при окислении пленок, т.е. в обоих случаях, поскольку, как было рассмотрено ранее, термообработки в вакууме слабо влияют на электрическое сопротивление образцов. В сухом воздухе окисление пленки никеля происходит неоднородно, о чем свидетельствует наличие цветов побежалости на различных частях пленочного образца, и такое окисление пленок Ni для получения качественного NiO на

поверхности непригодно. Некачественный и, по-видимому, аморфный слой оксида никеля на поверхности Ni пленки не позволил в таких образцах наблюдать обменный сдвиг.



Рисунок 4.48 – Зависимости нормированного магнитосопротивления двухслойных пленок NiO/Ni с равными толщинами слоёв 30 нм после охлаждения от температуры 270 °C от величины и направления магнитного поля, лежащего в плоскости образца. В магнитном поле перпендикулярном мостику (черные кривые); в магнитном поле параллельном мостику (красные кривые). а) На R-плоскости сапфира; б) На С-плоскости сапфира.

Более качественные двухслойные пленочные структуры NiO/Ni, в том числе и эпитаксиальные слои NiO получаются при реактивном лазерном распылении Ni мишени в атмосфере кислорода при давлении 1,2×10⁻⁴ мм рт ст. В ростовых экспериментах толщины пленок в структуре NiO/Ni составляли ~50 нм, в соотношении 1:1. Экспериментальные зависимости магнитосопротивления, показывающие обменный сдвиг в изготовленных таким образом пленочных образцах, приведены на Рисунках 4.48a и 4.48б.

Поскольку на С-плоскости сапфира пленки NiO растут с ориентацией (111), следует ожидать, что обменный сдвиг при измерении магнитосопротивления будет максимальным для плёнок именно на С-плоскости сапфира. В результате проведенных измерений было показано, что максимальный обменный сдвиг достигается при магнитном отжиге структур NiO/Ni на С-плоскости сапфира в перпендикулярном токовым дорожкам поле (Рисунок 4.486). Величина обменного сдвига достигала значения порядка 50 Э. Аналогичный обменный сдвиг существует и для другой

ориентации магнитного отжига, а также для структур при измерении магнитосопротивления в структурах NiO/Ni, выращенных на R-плоскости сапфира при обеих ориентациях магнитного отжига. Только в этих случаях величина обменного сдвига не превышала 20 Э (Рисунок 4.48а).

В результате проведенных экспериментов наблюдалась также анизотропия в продольном и поперечном магнитосопротивлении. Анизотропия более выражена для образцов, изготовленных на С- плоскости сапфира, которая характеризуется ростом эпитаксиальных пленок NiO (111) (Рисунок 4.486 и вставка к нему). Известно, что плоскость NiO (111) не является скомпенсированной по направлениям спинов и следует ожидать, что проявление наибольшего обменного сдвига будет именно для этой плоскости. Поскольку для наблюдения обменного сдвига требуются соответствующая ориентация ферромагнитной и антиферромагнитной частей образца, а также кристаллографическое качество, то представленные результаты свидетельствуют о высоком качестве получаемых двухслойных NiO/Ni пленочных структур.

4.4.4. Нелинейные туннельные МДМ структуры

Поскольку применение туннельных структур в качестве детекторов и смесителей при подключении их наноантеннам наиболее интересно в области СВЧ и терагерцового диапазона, требуется миниатюризация их размеров для уменьшения паразитной емкости. Туннельные контакты Ni/NiO/Fe с характерным размером порядка 200×200 мкм² были изготовлены с использованием описанной выше технологии. Толщина оксида не превышала 7 нм. ВАХ на таком переходе имеет вид, характерный для туннельной зависимости, а сама вольт-амперная зависимость аппроксимируется линейно-кубической формулой (Рисунок 4.49a) $I = P1 \times U + P2 \times U^3$ с $P1 = 0,00793 \pm 0,00003$ и $P2 = 0,11397 \pm 0,00072$. Зависимость дифференциального сопротивления также имеет соответствующую характерную форму (Рисунок 4.49a (вставка)).

Известно, что наиболее важной характеристикой для нелинейных элементов является вторая производная, которая определяет так называемую «восприимчивость» или «чувствительность» («responsivity») $Resp = \gamma/4$, где $\gamma = (d^2I/dV^2)/(dI/dV)$. На Рисунке 4.496 показана «восприимчивость» для представленного туннельного перехода Ni/NiO/Fe.



Рисунок 4.49 – а) Вольт-амперная зависимость туннельного перехода Ni/NiO/Fe и её аппроксимация линейно-кубической формулой (красная тонкая кривая). На вставке - дифференциальное сопротивление туннельного перехода Ni/NiO/Fe.

б) Восприимчивость» вольт-амперной характеристики туннельного перехода Ni/NiO/Fe.



Рисунок 4.50 – Дифференциальное сопротивление структуры Ni/NiO/Fe (кружки) и ее

а) Аппроксимация по формулам (1.61) (толстая кривая) и (1.63) (тонкая кривая);

б) Зависимость и ее аппроксимация по формуле (1.63) в увеличенном масштабе.

Как видно из представленных данных, качество туннельных переходов довольно хорошее. Следует заметить, что, несмотря на различия в значениях на 2-3 порядка дифференциального сопротивления различных измеренных структур, значение «восприимчивости» не превышало 2 во всех рассмотренных случаях. Примерно одинаковые значения «восприимчивости» получены для структур Ni/NiO/Fe, Mo/NiO/Fe и Fe/NiO/Fe. Полученные значения для туннельного перехода являются достаточно

262

хорошим, учитывая относительно большой размер структур и существенное влияние неоднородности туннельного диэлектрика на свойства таких переходов [221].

Также было проведено сравнение экспериментальных результатов с теоретическими представлениями. На Рисунках 4.50а и 4.50б показана аппроксимация экспериментальных данных по формулам (1.61) и (1.63). Были использованы следующие параметры апроксимации: смещение нуля *deltV*, работа выхода - *fi* и толщина барьера - *th* указанные в Таблице 4.2. На рисунках точками отмечены экспериментальные данные, тонкая линия показывает подгонку по формуле (1.63), толстая линия показывает подгонку по формуле (1.63).

Оценки зависимости частоты отсечки от толщины диэлектрика и напряжения, приведены на Рисунке 4.51. Из рисунка видно, что существует возможность использования рассмотренных нелинейных туннельных переходов в терагерцовом диапазоне, при условии уменьшения толщины слоя туннельного диэлектрика NiO. Однако для возможного применения таких структур требуется дальнейшие исследования для уточнения стыковки нелинейного детектора на основе рассмотренных туннельных структур с наноантеннами.

	Estimate	Standard Error	t-Statistic	P-Value					
deltV	-0.00441423	0.000257731	-17.1273	4.98395×10^{-16}					
fi	0.444856	0.00216436	205.538	1.13232×10^{-44}					
th	2.73741	0.00618275	442.75	1.14442×10^{-53}					
Sf	147506.	$2.58105 imes 10^{-9}$	5.71495×10^{13}	$1.164968251133024 \times 10^{-353}$					
Sfit= 147506. mkm ² , deltV= -0.00441423 eV,									
$\phi =$	0.444856 eV	/, d= 2.73741	. nm, R(0)	= 130.808 Ohm					

	<u> </u>						U
	1 _ 1 2	ngMethit	ΠΟΠΓΟΙΙΜΙ	NVCIDA	NUMBER	22DIJOUM	OCTOI
таолина ч .	2 - 110	памстры	подгопки	.7NUIU	лимспіа	Sadricrivi	UCIUM
						 ••••	

Также были изготовлены полуэпитаксиальные структуры типа ферромагнетикдиэлектрик-ферромагнетик (ФДФ) (Fe/MgO(001)/Fe(001)). С помощью импульсного лазерного осаждения выращивалась эпитаксиальная пленка Fe. Следом с помощью электронно-лучевого испарения без разрыва вакуума выращивалась пленка MgO туннельной толщины. После этого на края структуры наносились изолирующий слой из поликристаллического MgO и верхний и поликристаллический электрод из Fe.



Рисунок 4.51 – Зависимость частоты отсечки переменного сигнала: (a) - от напряжения на контакте Ni/NiO/Fe; (б) - от толщины NiO.

При изготовлении полуэпитаксиальной структуры Fe/MgO/Fe(001) исследование влияния технологических параметров проводимых процессов показало, что:

 размеры туннельного перехода в туннельной магниторезистивной структуре для рассмотренных значений площади контакта от 10000 до 40000 мкм² не оказывают видимого влияния на величину магниторезистивного эффекта;

- имеется оптимальная температура в диапазоне 200-250 °C для промежуточного отжига структуры в процессе выращивания слоев.

- увеличение рабочей температуры или температуры отжига выше 300 °C отрицательно сказывается на магниторезистивных свойствах перехода;

- на свойства гетероперехода не оказывает существенного влияния длительность промежуточных операций нагрева-отжига более одного часа с последующим охлаждением;

- изменение скорости роста туннельного диэлектрика в диапазоне 0,1-1,5 нм/мин не влияет заметным образом на свойства гетероперехода;

влияние экспериментальных параметров на свойства Исследовалось также структур, по результатам измерения величины ТМС- эффекта. После изготовления на сапфировых подложках туннельных структур, по четырехточечной схеме проводились измерения магнитосопротивления при температурах 293 К и 77 К на установке, включавшей источник переменного сигнала и узкополосный усилитель с синхронным детектором. Типичные магнитополевые зависимости сопротивления Fe/MgO/Fe(001), гетероэпитаксиальных туннельных структуры измеренные при комнатной температуре, показаны на Рисунке 4.52.

Характерные зависимости магнитосопротивления с пиками, означающими, что магнитные моменты слоев Fe или их части противоположны друг другу, наблюдаются для структуры Fe/MgO/Fe с толщиной диэлектрика 4 нм (Рисунок 4.52б). Однако вершины таких пиков как бы обрезаны. Это показывает, что при изменении магнитного поля в определенном диапазоне значений, магнитосопротивление, а следовательно, и взаимная ориентация магнитных моментов слоев Fe не изменяется, что проявляется в виде характерных плато на пиках магнитосопротивления. Для аналогичной структуры с толщиной диэлектрика 2 нм появления на пиках магнитосопротивления характерных плато нет (Рисунок 4.52а). Это означает, что при некотором значении магнитного поля происходит одновременное переключение магнитных моментов двух слоев. Такое переключение приводит к резкому изменению сопротивления структуры. Задержка переключения одного из слоев с образованием характерного плато привело бы к бо́льшему значению ТМС.



Рисунок 4.52 – Примеры ТМС при 20 °С гетероэпитаксиальной структуры Fe/MgO/Fe с толщиной туннельного диэлектрика (а)- 2 нм и (б) - 4 нм.

Введение дополнительного магнитного слоя, например, ферромагнетика с большой величиной коэрцитивной силы или антиферромагнетика для задержки переключения одного из слоев Fe должно привести к улучшению параметров структуры и, как следствие, к возрастанию величины эффекта ТМС.

До настоящего времени туннельных магниторезитивных переходов на Rплоскости сапфира никто не исследовал.

4.5. Токовые эффекты

Как уже было рассмотрено в разделах 4.4.2 и 4.4.4, для транспорта а структурах типа Ni/NiO/Fe могут наблюдаться как туннельные, так и нелинейные BAX, связанные с разогревом промежуточного слоя оксида никеля при протекании тока через структуру. Кроме того для вертикальной структуры Ni/NiO/Fe с толщиной NiO ~4 нм была обнаружена необычная нелинейная ВАХ, на которой видны резкие скачки напряжения, как показано на Рисунке 4.53а. Более отчетливо такие достаточно выраженные эффекты видны в изменении дифференциального сопротивления (Рисунок 4.53б). Такого рода переключения могут быть объяснены несколькими различными эффектами, но в настоящем случае определить точную природу переключений без дальнейших исследований затруднительно.Во-первых, подобного вида ВАХ могут наблюдаться в мемристорных структурах [379]; во-вторых, наличие двойного слоя диэлектрика типа металл-диэлектрик №1-диэлектрик №2-металл при приложении напряжения может приводить к искривлению зонного строения структуры и скачкам проводимости [380] и, наконец, в третьих, такая ВАХ может быть характерна для эффекта передачи момента спин-поляризованных электронов магнитной решетке, нестабильность которой при достаточно большой плотности тока может приводить к ее перемагничиванию. Механизм перемагничивания можно разделить по поперечной [381; 382] или продольной [383] спиновой составляющей (впервые подобные явления были предсказаны в рамках моделей Слончевского-Берже и Гуляева-Зильбермана-Эпштейна-Эллиота), связанных с появлением действующего на магнитную решетку И возникающего из-за неравновесных по спину электронов дополнительного sdобменного поля. При достаточно большой спиновой неравновесности (спиновых токах) магнитная решетка в металле может перестраиваться, что приводит к особенностям на ВАХ, как показано на Рисунке 4.53а.

В ферромагнетиках и антиферромагнетиках, т.е. в магнитных проводниках электронный транспорт из-за sd-обменного взаимодействия делокализованных sэлектронов проводимости с почти локализованными d-электронами, образующими магнитную решетку, зависит от их спинового состояния, а также из-за спинорбитального взаимодействия. Состояние магнитных решеток проводника можно изменять внешним магнитным полем, и опосредованно влиять таким образом на транспорт электронов проводимости. Проявлением этого являются и наиболее



известные и изученные к настоящему времени магниторезистивные эффекты, такие как эффект гигантского магнитосопротивления и магнитотуннельный эффект.

Рисунок 4.53 – - ВАХ структуры Ni/NiO (~4 нм)/Fe размером 100×100 мкм² (а) и ее дифференциальное сопротивление (б) На вставке: участок ВАХ. Направление развертки тока показано стрелками.

-0,06

-0,04

-0,02

0,00

I, A

0,02

0,04

0,06

0,02

-0,04

-0,06

-0,02

0.00

I.A

0.04

0.06

Возможна и ситуация, когда спин-поляризованные электроны взаимодействуя с магнитными подрешетками, передают им часть своего спина. При достаточной плотности спин-поляризованного тока строение магнитной подрешетки проводника может изменяться. Такое изменение может привести к резкому переключению магнитных подрешеток материала из одного устойчивого состояния в другое, т.е. стать необратимым. Переключения ферромагнитных проводников спин-поляризованным током изучались и продолжают изучаться многими исследователями.

Такие работы обоснованы возможностью локального переключения магнитного состояния, например, магнитной ячейки памяти, с использованием подводящего электрода со спин-поляризованным током. Этот подход принципиально отличается от приложения с этой же целью внешнего магнитного поля, где возможность обеспечить локальность такого воздействия затруднительна, либо сильно ограничена.

Микроструктуры из Fe (001) в форме квадрата с длиной стороны 8 мкм, по четырем углам которых были сделаны дорожки-электроды шириной 0,5 мкм и длиной 20 мкм, к концам которых присоединялись подводящие контакты, как показано на Рисунке 4.54а, были выбраны для исследования воздействия спин-поляризованного тока на магнитное строение таких микроструктур [384]. Толщина пленки железа составляла 50 нм.



Рисунок 4.54 – Изображение квадратной эпитаксиальной микроструктуры Fe (001) 8×8 мкм² в ACM (а). Цифрами обозначены подводящие к квадрату контакты. Смоделированный магнитный контраст структуры с вращением по часовой стрелке - (б) и против часовой стрелки - (в). Стрелки показывают локальную намагниченность.

Квадратная микроструктура подводящие контактные дорожки были И ориентированы вдоль одной из ОЛН. При такой ориентации подводящие контактные дорожки должны находиться однодоменном состоянии. Магнитное В поле напряженностью 300 Э прикладывалось вдоль подводящих контактных полосок, при этом контактные дорожки намагничивались в одном направлении вдоль направления приложенного поля. После выключения магнитного поля направление намагниченности сохранялось. При этом магнитное строение квадрата состояло из четырех одинаковых треугольных доменов, разделенных 90° стенками Нееля. Направления намагниченности в таких треугольных доменах задают МСМ контраст структуры. На Рисунках 4.54б и 4.54в показаны рассчитанные МСМ изображения квадратной микроструктуры с двумя возможными конфигурациями доменов, где стрелки показывают направление вектора намагниченности. В нулевом поле возможны два варианта расположения доменов, как с вращением намагниченности по часовой стрелке так и против часовой стрелки. В случае при интерпретации МСМ контраста намагниченность рассматриваемом принималась направленной от белого к черному. Через два расположенных друг напротив друга контакта, как показано на Рисунке 4.54а, например 1 и 4 или 2 и 3, пропускалась серия прямоугольных импульсов длительностью 1 мкс с частотой

268

повторения 100 Гц. При этом амплитуда напряжения в импульсе составляла 6-9 В, а максимальная плотность тока достигала величины 2×10^8 A/cm². Протекая через контактную дорожку-электрод, в ней происходила поляризация тока по спину. Сопротивление между двумя контактами составляло около 160 Ом. Известно, что степень поляризации по спину для железа составляет приблизительно P = 0,4 [385]. В экспериментах вначале подавалось магнитное поле величиной 300 Э, затем подавались токовые импульсы. Попадая в квадратную микроструктуру, спин-поляризованный ток воздействовал на магнитные моменты атомов таким образом, что в области протекания тока они ориентировались преимущественно вдоль направления спиновой поляризации тока. После этого поле сбрасывалось до нуля. Затем выключался ток. В итоге магнитное строение квадрата в нулевом поле определялось направлением намагниченности в домене, через который прошла большая часть спин-поляризованных электронов.



Рисунок 4.55 – **a)** Начальное МСМ изображения квадратной микроструктуры Fe (001) с размерами 8×8 мкм²; б) Та же структура после пропускания тока по контактам 1 - 4; в) Та же структура после пропускания тока по контактам 2 - 3. Цифрами показаны номера контактов. Черные стрелки показывают направление тока, белые стрелки - направление намагниченности в структуре.

Это направление задавало магнитное строение во всей микроструктуре. На Рисунке 4.55а-в показана картина магнитного контраста квадратной микроструктуры из Fe (001) с длиной стороны 8 мкм в начале эксперимента, а также после пропускания тока по контактам 1 - 4. После пропускания тока по контактам 2 - 3 из рисунка видно, что направление вращения намагниченности меняется на противоположное. Результаты эксперимента были подтверждены микромагнитным расчетом. Для микромагнитных была использована программа ООММF, расчетов В которую подставлялось рассчитанное с использованием модуля FiPy для языка Python распределение тока в микроструктуре. С помощью расчетов показано, что из исходного состояния с однородно-заданным распределением намагниченности структура переходит в четырех-В нем домен, находящийся в области протекания спиндоменное состояние. поляризованного тока намагничивается в том же направлении, что и подводящие контактные дорожки-электроды. Пропуская спин-поляризованный ток через разные подводящие к квадратной микроструктуре контактные электроды, которые служат инжекторами спинов, возможно переключение круговой намагниченности в квадратной микроструктуре на противоположное. При этом инвертирование контраста доменных стенок Нееля из-за смены направления намагниченности под действием спинполяризованного тока подтверждается экспериментально. Как видно из Рисунка 4.556 микромагнитным расчетом подтверждается правильность измерения микромагнитного контраста с помощью МСМ.

Необходимость прикладывать большие плотности спин-поляризованного тока, 10⁸-10¹⁰ А/см² является существенным недостатком, препятствующим широкому применению описанного способа переключения намагниченности ферромагнитных структур. В последнее время из-за ЭТОГО особое внимание В уделяется антиферромагнетикам. Для них, как предсказывают теоретические модели, граница переключения спин-поляризованным током может быть на несколько порядков меньшей, чем для ферромагнетиков. Этим вызван значительный интерес и к магнитным нанопереходам АФМ/ФМ, в которых электрод изготовленный из ферромагнитного металла является инжектором спинов в АФМ, а сам АФМ через обменное взаимодействие на границе ФМ/АФМ может влиять, в свою очередь, на состояние магнитной решетки ФМ. Кроме этого, частотные характеристики АФМ на несколько порядков превышающие таковые для ФМ, из-за так называемого обменного усиления, делают их перспективными материалами для терагерцовой электроники.

ГЛАВА 5. ПЛАНАРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛОВИННЫХ МЕТАЛЛОВ

5.1. Пленки Fe₃O₄

Эпитаксиальные пленки Fe₃O₄ выращивались в сверхвысоковакуумной камере с остаточным вакуумом около 10^{-9} мм рт. ст. с помощью импульсного лазерного испарения мишени из высокочистого железа (99,99%) в атмосфере молекулярного кислорода при постоянном потоке атомов металла (около 20 нм/мин). Давление кислорода в процессе роста пленок варьировалось в диапазоне $10^{-5} \div 5 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. Кроме этого, для разных серий экспериментов использовались разные температуры подложки в интервале температур 270-700 °C. Пленки в виде полоски («мостика») размером $0,2\times2$ мм² выращивались на подложке через металлическую маску. Основной объем исследований был выполнен с использованием подложек сапфира C- ориентации, т.е. Al₂O₃ (0001) [386].

Для проведения сравнительных исследований, часть экспериментов также была выполнена с использованием подложек сапфира R- ориентации Al₂O₃ (-1012) [387] и подложек сапфира R- ориентации с предварительно выращенным подслоем MgO (001) толщиной 5 нм, полученным лазерным испарением мишени из высокочистого Mg в атмосфере молекулярного кислорода при давлении 10⁻³ мм рт. ст.

5.1.1. Пленки Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что электрические свойства выращенных пленок и их внешний вид сильно зависят как от давления кислорода, так и от температуры роста. Для пленок Fe₃O₄, выращенных на С-поверхности сапфира при различных температурах, на Рисунке 5.1а приведены экспериментальные данные по удельному сопротивлению, измеренному при комнатной температуре, в зависимости от давления кислорода. Горизонтальная точечная линия показывает табличное значение удельного сопротивления объемного материала Fe₃O₄. Для разных серий экспериментов использовалась разные температуры подложки в интервале температур 270-700 °C. Как видно из Рисунка 5.1а, в определенном интервале давлений молекулярного кислорода при постоянном потоке на подложку

атомов Fe из испаряемой мишени удельное сопротивление пленок приблизительно постоянно, т.е. присутствует плато устойчивого роста (ПУР). При этом величины удельного сопротивления эпитаксиальных пленок Fe₃O₄ на C-плоскости лишь в 2,5-3 раза превышают табличное значение удельного сопротивления для объемного материала Fe₃O₄, но совпадают с хорошей точностью с удельным сопротивлением эпитаксиальных пленок Fe₃O₄ (111), выращенных на C-плоскости сапфира в других работах, в том числе и при гораздо меньших скоростях роста [283]. В этих оптимальных условиях на плато устойчивого роста были получены пленки черного цвета с металлическим блеском, характерным для Fe₃O₄.



Рисунок 5.1 – Удельное сопротивление пленок оксида железа Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира: а) в зависимости от давления кислорода для пленок, выращенных при различных температурах, светлые кружки - выращенные при 270 °C, черные кружки -

при 410 °C, квадраты - при 550 °C, черные треугольники - при 690 °C; б) в зависимости от давления кислорода для пленок, выращенных со скоростью 20 нм/мин (квадраты) и 5 нм/мин (кружки) при 410 °C. Горизонтальные линии - табличное удельное сопротивление Fe₃O₄.

При уменьшении давления кислорода менее 3-4×10⁻⁵ мм рт. ст. удельное сопротивление пленок, выращенных при температурах 270 и 410 °C, резко уменьшается и становится значительно меньше табличного значения для Fe₃O₄. Это свидетельствует о том, что при таких давлениях кислорода происходит неполное окисление железа. Черный цвет пленок исчезает, и пленки становятся темно серыми. При увеличении давления кислорода, наоборот, происходит резкий рост удельного сопротивления, цвет пленок изменяется с черного на красноватый, и пленки, в итоге, становятся

непроводящими. Это свидетельствует об образовании предельного оксида железа Fe₂O₃, характерный красноватый оттенок. Диапазон по давлению ПУР, имеющего исследованный для роста пленок на С-плоскости сапфира, зависит от температуры подложки. С увеличением температуры подложки «плато устойчивости» смещается в сторону более высоких давлений молекулярного кислорода. Для самой высокой исследованной температуры роста пленок в 690 °С плато устойчивого роста имеет самый высокий диапазон давлений кислорода, однако зависимость сопротивления таких пленок носит несколько другой характер. С уменьшением давления кислорода до 7×10⁻⁵ мм рт. ст. происходит не понижение сопротивления в связи с неполным окислением железа, а наоборот, возрастание. Аналогичное явление наблюдается при росте пленок чистого железа при температурах выше 300 °C и связано с неоднородностью и несплошностью (островковостью) получаемых пленок (см. разделы 4.2.1 - 4.2.2). При промежуточной температуре 550 °C с уменьшением давления кислорода резкого изменения удельного сопротивления не происходит, что связано с конкуренцией двух процессов: уменьшения сопротивления из-за недостаточного окисления и увеличения сопротивления при островковом росте. Кроме того, из Рисунка 5.1а видно, что с увеличением температуры подложки удельное сопротивление пленок на ПУР уменьшается, что должно свидетельствовать об уменьшении количества дефектов в растущей пленке с увеличением температуры.



Рисунок 5.2 – *ρ* пленок Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира, при давлениях 5×10⁻⁵ (ромбы), 7×10⁻⁵ (кружки), 9×10⁻⁵ (квадраты) и 1,5×10⁻⁴ (треугольники) мм рт. ст в зависимости от температуры роста. Горизонтальная линия показывает значение удельного сопротивления Fe₃O₄.

Можно предположить, что при росте пленок магнетита увеличение температуры подложки лишь способствует десорбции излишнего кислорода с поверхности растущей пленки, при этом оптимальное соотношение Fe:O = 3:4 сохраняется. Этот вывод подтверждается тем, что уменьшение скорости роста пленок в 4 раза за счет разной

скорости потока атомов Fe в двух сериях экспериментов не приводит к существенному изменению удельного сопротивления пленок в области ПУР (Рисунок 5.1б). Удельные сопротивления таких пленок при разных скоростях их роста и давлении кислорода совпадают с хорошей точностью друг с другом, что подтверждает протекание реакции окисления железа на поверхности пленок (подложек).

Помимо давления кислорода в камере роста важным параметром при эпитаксии пленок является температура подложки, поддерживаемая во время ростового процесса. Зависимость удельного сопротивления пленок Fe₃O₄, выращенных на С-плоскости сапфира при парциальных давлениях молекулярного кислорода $P = 5 \times 10^{-5}$ (ромбы), 7×10^{-5} (кружки), 9×10^{-5} (квадраты), $P = 1.5 \times 10^{-4}$ (треугольники) мм рт. ст., от температуры роста показана на Рисунке 5.2. Как видно, удельное сопротивление пленок Fe₃O₄ имеет тенденцию к уменьшению с увеличением температуры роста в интервале температур от 200 до 550 °C. Однако при дальнейшем увеличении температуры подложки, поддерживаемой в ростовом процессе, удельное сопротивление пленок начинает увеличиваться. Как уже отмечалось выше, чем выше давление кислорода при росте пленок, тем выше температура начала такого увеличения их удельного сопротивления и наоборот. Все это говорит в пользу реакции окисления, происходящей именно на поверхности пленки (подложки). Увеличение удельного сопротивления пленок при определенных температурах (и давленях кислорода) связано с началом образования предельного окисла железа Fe₂O₃. В результате, наиболее близкие к табличному значению удельные сопротивления пленок получаются при температурах их роста свыше 400-500 °C и указывают на их более высокое качество кристаллического строения в объеме пленки.

Для рентгеноструктурных исследований пленок, выращенных на С-плоскости сапфира, был взят образец, выращенный при 270 °С и давлении кислорода 5×10^{-5} мм рт. ст. На Рисунке 5.3 показан θ - 2θ скан пленки Fe₃O₄, выращенной на С-плоскости сапфира. Помимо рефлекса от С-плоскости сапфира на рисунке видны только пики рефлексов Fe₃O₄ - (111), (222), (333) и (444), принадлежащие фазе Fe₃O₄ (111). Аналогичный результат получен в работе [241]. Эпитаксиальные соотношения Al₂O₃ (0001) // Fe₃O₄ (111) и Al₂O₃ [10-10] // Fe₃O₄ [-211] приведены в работе [388]. Таким образом, рентгеноструктурный анализ подтвердил предположение об образовании одной кристаллической фазы Fe₃O4 (111) в случае использования подложек С-плоскости сапфира на ранее найденном плато устойчивости роста.



Рисунок 5.4 – АСМ изображение 1,2×1,2 мкм² поверхности пленок Fe₃O₄, выращенных на С-плоскости сапфира при температуре 410 °С и давлениях кислорода 2×10⁻⁵ (а), 3×10⁻⁵ (б), 7×10⁻⁵ (в) и 9×10⁻⁵ (г) мм рт. ст.

Парциальное давление кислорода оказывает существенное влияние на морфологию растущих пленок. На Рисунке 5.4а-г показаны наиболее типичные ACM изображения поверхности $1,2\times1,2$ мкм² морфологических структур пленок Fe₃O₄, полученных при различных парциальных давлениях молекулярного кислорода 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 7×10^{-5} и 9×10^{-5} мм рт. ст, выращенных при 410 °C. Видно, что при минимальном давлении кислорода пленка неоднородная. При более высоких давлениях на ACM

изображениях видны начинающие проявляться элементы треугольной формы, столь явно видные при более высоких температурах.



Рисунок 5.5 – АСМ изображение поверхности пленок Fe₃O₄ 1,2×1,2 мкм², выращенных на С-плоскости сапфира при давлении кислорода 9×10⁻⁵ мм рт. ст и температурах 200 (а), 270 (б), 480 (в), 550 (г), 550 (д) (увеличенный скан до 7×7 мкм²) и 620 °C (е).

На Рисунке 5.5а-е приведены результаты исследования морфологии поверхности пленок, выращенных на С-плоскости сапфира, АСМ методом при давлении кислорода 9×10^{-5} мм рт. ст и температурах 200 (а), 270 (б), 480 (в), 550 (г), 620 (д) (увеличенный до 7×7 мкм² скан) и 620 °C (е). Выбранное давление кислорода согласно Рисунку 5.1 позволяет охарактеризовать пленки именно Fe₃O₄, выращиваемые при различных температурах.

Как видно из АСМ изображений (Рисунок 5.5а-е), морфология поверхности пленок существенно зависит от температуры роста. Мелкозернистая структура поверхности пленок при низких температурах постепенно сменяется сначала более крупнозернистой и неоднородной, а в дальнейшем однородность поверхности пленок улучшается, и, одновременно, проявляются крупные треугольные пирамидки, существенно возвышающиеся над остальной достаточно гладкой поверхностью остальной пленки. Такие кристаллиты значительно увеличивают среднее значение шероховатости пленок. Дополнительные исследования морфологии при давлении молекулярного кислорода в 9×10^{-5} мм рт. ст. и температуре 550 °С (Рисунки 5.5г и 5.5д) показали образование правильной треугольной огранки зерен при повышенных температурах роста пленок. При этом нижняя грань таких пирамидок ориентирована вдоль направления [10-10] Al₂O₃, что подтверждает найденное ранее эпитаксиальное соответствие в плоскости роста пленок [388].

По результатам АСМ измерений были построены зависимости (Рисунки 5.6а и 5.66) среднеквадратичной шероховатости от температуры роста и давления кислорода пленок, полученных при температуре 410 °C. Во всех случаях при малых давлениях кислорода шероховатость поверхности имеет значительную величину, что свидетельствует о неоднородности ростовых процессов. Малые давления кислорода приводят к получению в пленке недоокисленного железа. Растущая пленка состоит из разных фаз, что отражается в резком увеличении шероховатости поверхности для многофазной системы. К тому же хорошо известно (см. Разделы 4.2.1 и 4.2.2), что для пленок чистого железа, выращенных при повышенных температурах подложки, столь характерен сильно развитый рельеф поверхности. Увеличение же парциального давления кислорода не столь критично. Это может быть связано с десорбцией лишнего кислорода при образовании устойчивой фазы Fe₃O₄.

И хотя с повышением давления происходят изменения морфологии поверхности пленок, на среднее значение шероховатости эти изменения влияют слабо. При давлениях кислорода 4×10^{-5} - 9×10^{-5} мм рт. ст. численное значение среднеквадратичной шероховатости остается примерно одинаковым, однако морфология поверхности претерпевает значительные изменения, когда мелкие поверхностные структуры постепенно сменяются все более крупными, но достаточно гладкими структурами. В широком диапазоне давлений шероховатость находится на уровне единиц нанометров. Это отчасти объясняет появление плато (устойчивости образования фазы) на Рисунке 5.1. Приведенные данные показывают, что наиболее предпочтительна область парциальных давлений кислорода более 4×10^{-5} мм рт. ст., которой соответствует минимальная шероховатость поверхности.

Зависимость шероховатости поверхности от температуры роста при разных давлениях кислорода для пленок магнетита на С-плоскости сапфира показана на Рисунке 5.6а. Видно, что шероховатость поверхности выращенных пленок имеет постоянную тенденцию к увеличению с ростом температуры. При температуре роста около 350 °C происходит увеличение шероховатости поверхности с выходом на

277

небольшую «полку», но при более высоких температурах - дальнейшее и более существенное увеличение до значений более 10 нм. Оптимальная область температур для получения пленок с минимальной шероховатостью - менее 350 °C. Это меньше оптимальной области температуры, найденной из зависимости удельного сопротивления - 410 °C и выше.



Рисунок 5.6 – а) Шероховатость пленок Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира, выращенных при различных давлениях кислорода, в зависимости от температуры роста при давлениях 5×10⁻⁵ (треугольники), 9×10⁻⁵ (квадраты) и 1,5×10⁻⁴ мм рт. ст. (кружки).
б) Шероховатость пленок Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира, выращенных при температурах 200 °C (кружки) 270 °C (квадраты), и 410 °C (треугольники), в зависимости от давления кислорода.

Из вышеприведенных результатов следует, что рост кристаллической фазы Fe_3O_4 более высокого качества в объеме происходит при повышенных температурах, однако при этом морфология поверхности ухудшается из-за образования кристаллитов больших размеров. Приведенные данные показывают, что наиболее предпочтительна область парциальных давлений кислорода - более 4×10^{-5} мм рт. ст., а предпочтительная область температур роста - около 300 °C.

Важным параметром для оценки качества выращенных пленок может служить температура вервеевского перехода металл-изолятор, а также температурная ширина этого перехода. Для выращенных пленок были рассмотрены зависимости температуры и ширины вервеевского перехода от условий роста. Последняя величина могла свидетельствовать об однородности выращенных пленок кристаллической фазы Fe₃O₄.

На Рисунке 5.7а приведена типичная измеренная температурная зависимость сопротивления пленки Fe₃O₄, выращенной на С-плоскости сапфира, а на вставке

показана та же зависимость в аррениусовых координатах, обычно используемая для выявления перехода. Как видно из Рисунка 5.7а при температуре около 120 К происходит резкое увеличение сопротивления пленки, связанное с переходом металлизолятор. Из производной графика $ln(R \times T)-1000/T$ определялись положение вервеевского перехода T_V^* и его ширина ΔT_V^* как ширина гауссова пика на полувысоте (Рисунок 5.76). Использовалась производная температурной зависимости сопротивления и ее аппроксимация в виде суммы линейной и гауссовой зависимостей. Из этих данных легко вычислялись истинные значения T_V и ΔT_V .





При росте пленок магнетита, температура и ширина перехода зависят от парциальных давлений кислорода и температуры роста пленок. На Рисунке 5.8а приведены зависимости *T_V* пленок Fe₃O₄ от температуры подложки для разных давлений молекулярного кислорода в ростовой камере: 2×10⁻⁵ (квадраты), 7×10⁻⁵ (кружки), 9×10⁻⁵ (ромбы), 1,5×10⁻⁴ (треугольники) мм рт. ст. Видно, что с увеличением температуры величина T_V сначала уменьшается, имеет минимум в районе 400 °C и при дальнейшем возрастает. увеличением температуры снова Исключение составляют пленки, получаемые при максимальном давлении, когда с увеличением температуры продолжается уменьшение Т_V, по-видимому, связанное с началом образованием предельного окисла.

Аналогично влиянию на *T_V*, ширина перехода минимальна (а значит резкость перехода - максимальна) в случае роста пленок при меньших давлениях и умеренных

температурах, возрастает с увеличением температуры и снова уменьшается при максимальной температуре в 690 °С (Рисунок 5.86). Чем меньше давление кислорода, тем большее увеличение ΔT_V происходит с увеличением температуры и, соответственно, чем больше давление, тем при более высоких температурах достигаются минимальные значения ΔT_V . Температура вервеевского перехода для исследованного диапазона находилась в интервале 104-133 К, а ширина перехода составляла от 5 до 30 К. Причем на ПУР температура перехода меняется слабо в исследованном диапазоне температур роста и близка к табличному значению, а ширина перехода минимальна. С увеличением температуры, когда начинается образование Fe₂O₃, имеется тенденция к повышению как T_V , так и ΔT_V . При максимальном давлении 1.5×10^{-4} мм рт. ст. обе величины уменьшаются в исследованном диапазоне температур. Можно предположить, что при больших давлениях кислорода образуется фаза с недостатком атомов железа Fe_{3 – 8}O₄ [389].



Рисунок 5.8 – а) Температура (а) и ширина (б) вервеевского перехода в пленках Fe₃O₄ на С-плоскости сапфира в зависимости от температуры роста пленок при давления молекулярного кислорода 2×10⁻⁵ (квадраты), 7×10⁻⁵ (кружки), 9×10⁻⁵ (ромбы) и 15×10⁻⁵ (треугольники) мм рт. ст.

Зависимости температуры и ширины вервеевского перехода от давления молекулярного кислорода при различных температурах показаны на Рисунках 5.9а и 5.9б и носят достаточно сложный характер. При самых низких рассмотренных температурах 270 °C, T_V превышает табличное значение и имеет тенденцию к постоянному росту с увеличением давления кислорода. При температурах 410-690 °C величина T_V сначала при минимальных исследованных давлениях превышает табличное значениях превышает табличное значениях превышает табличное значениях превышает табличное значение и имеет тенденцию к

меньше 120 К, и далее начинает возрастать, снова пересекая величину 120 К с тенденцией к дальнейшему росту, т. е. имеется хорошо выраженный минимум, который сдвигается в сторону больших давлений с увеличением температуры роста. В минимумах, как уже говорилось, T_V имеет величины меньше табличного значения, причем, чем выше температура роста, тем больше минимум. Для температуры 410 °C T_V максимально близка к температуре 120 К.



Рисунок 5.9 – Температура (а) и ширина (б) вервеевского перехода в пленках Fe₃O₄ на Ссапфире в зависимости от давления кислорода при росте пленок при температурах роста 270 (квадраты), 410 (кружки), 550 (ромбы) и 690 °С (треугольники).

Здесь интересно отметить, что температурные измерения сопротивления полученных пленок в областях вне ПУР часто дают зависимости, характерные для пленок магнетита с изменением от падения сопротивления к его росту, т.е. и для таких пленок можно определить температуру Вервея. Особенно характерна в этом случае зависимость T_V от давления кислорода для температуры 690 °C. В области малых давлений кислорода, когда можно говорить о том, что пленки состоят из смеси Fe₃O₄ и недоокисленного железа, значения температуры Вервея имеют величину, существенно превышающую табличное значение, равное 120 К. С повышением давления кислорода, *T_V* начинает уменьшаться, выходя на величины меньше табличного значения, и достигает минимума при давлении 1.5×10^{-4} мм рт. ст. После этого, с ростом давления, T_V увеличивается, снова пересекает табличную величину в 120 К и остается некоторое время около этой величины и снова возрастает, когда начинается образование предельного окисла Fe₂O₃. Можно предположить, что в области малых давлений кислорода на ПУРе получаемые пленки могут состоять из смеси Fe₃O₄ и недоокисленного железа. В минимуме *Т_V* для пленок магнетита имеется дефицит

атомов кислорода, который постепенно уменьшается с ростом давления, что приводит к росту T_{ν} и ее приближению к табличному значению. Этот вопрос требует отдельного тщательного исследования. Из экспериментальных данных следует, что, чем выше температура процесса, тем больше давление кислорода в минимуме T_{ν} . Для минимальной исследованной температуры 270 °С минимум T_{ν} отсутствует. Повидимому, это связано с тем, что имеется только восходящая правая ветвь зависимости, аналогичная рассмотренной для температуры 690 °С, а величины T_{ν} существенно большие 120 К связаны с большим количеством структурных дефектов в пленке, выращенной при невысокой температуре (Рис. 5.9а).

Аналогично зависимостям T_V от давления кислорода, ширина перехода ΔT_V также имеет достаточно сложную зависимость от давления кислорода (Рисунок 5.9б). Для минимальной исследованной температуры 270 °C ширина перехода с ростом температуры постоянно возрастает. Для более высоких температур по мере увеличения давления кислорода ΔT_V уменьшаются, достигая минимального значения при давлениях, при которых T_V на своем восходящем тренде (именно восходящем) максимально близка к табличной, а при дальнейшем росте температуры ΔT_V снова начинают возрастать, т.е. снова имеются минимумы значений ΔT_V . При температуре 410 °C как и для T_V , при которой значения максимально близки к 120 К, величины ширины перехода ΔT_V имеют минимальные значения.

Таким образом, прослеживается комплексное одновременное и неоднозначное влияние на вервеевский переход давления кислорода и температуры роста.

Рисунок 5.10 – Область стабильного роста пленок магнетита, определенная из ρ (сплошные линии), *T_V* (пунктирные линии) и Δ*T_V* (точечные линии).



Как видно из предыдущих данных по

удельному сопротивлению (см. Рисунок 5.1), существуют ПУР по давлению кислорода при различных температурах роста. По экспериментальным зависимостям ρ , T_V и ΔT_V

можно построить P-T диаграмму существования устойчивой фазы для магнетита, которая показана на Рисунке 5.10.

На нем в координатах давление кислорода - температура роста обозначены области с максимально приближенными к табличным значениям удельного сопротивления (сплошные линии), температуры Вервея (пунктирные линии) и минимальные величины ΔT_{ν} (точечные линии).

В целом, области высокого давления, определенные по разным параметрам, близки между собой. Для малого же давления имеются значительные различия при определении границы по удельному сопротивлению с помощью ПУР и по T_{ν} , о чем было сказано ранее.

Отжиг пленок толщиной 150 нм, выращенных на С-плоскости сапфира при 270 °C, оказывает существенно большее влияние на электрические свойства, чем температура роста. Например, если пленка Fe₃O₄ непосредственно после выращивания при 270 °C имела сопротивление 12,5 кОм, то отжиг в течение 5 часов при тех же 270 °C уменьшает сопротивление до 5,9 кОм, и до 3,2 кОм после отжига также в течение 5 часов при 410 °C. В последнем случае удельное сопротивление достигает $5,5 \times 10^{-5}$ Ом×м что очень близко к табличному значению для Fe₃O₄ и это в 4 раза меньше первоначального значения. Причем морфология поверхности таких пленок практически не изменяется.

Кроме того зависимость электросопротивления пленок магнетита от температуры показывает, что с увеличением температуры отжига вервеевский переход становится более выраженным.

5.1.2. Пленки Fe₃O₄ на R-плоскости сапфира

Были проведены исследования роста пленок Fe₃O₄ как на поверхности Rплоскости сапфира (по аналогии с полученными результатами по росту на C-плоскости сапфира), так и на поверхности пленки MgO (001) толщиной в несколько нанометров, предварительно выращенной на R-плоскости сапфировой подложки.

Аналогично росту пленок на С-плоскости сапфира, при распылении мишени из железа в атмосфере кислорода и конденсации на R-плоскость сапфира в зависимости удельного сопротивления от давления кислорода имеется плато устойчивого роста



(Рисунок 5.11а). Удельное сопротивление таких пленок практически совпадает с удельным сопротивлением пленок, выращенных на С-плоскости сапфира.

Рисунок 5.11 – а) Удельное сопротивление пленок Fe₃O₄ толщиной 180 нм при комнатной температуре, выращенных на R-плоскости сапфира без подслоя (черные квадраты) и с подслоем MgO (5 нм) (красные кружки) при 410 °C, от давления кислорода; б) Удельное сопротивление пленок Fe₃O₄ толщиной 180 нм, выращенных на R-плоскости сапфира при давлениях молекулярного кислорода 5×10⁻⁵ (1), 8,5×10⁻⁵ мм рт. ст. (2) и на R-плоскости с подслоем MgO толщиной 5 нм, выращенных при давлении 8,5×10⁻⁵ мм рт. ст. (3), от температуры роста. Горизонтальные линии показывают табличное значение удельного сопротивления Fe₃O₄.

В случае роста на R-плоскости сапфира с подслоем MgO (5 нм) (Рисунок 5.11а) зависимость аналогична, а удельное сопротивление пленок значительно меньше, чем при росте на R-плоскости сапфира без подслоя MgO, и отличается от табличного значения на 20-30 %, что соответствует данным работ по выращиванию пленок Fe₃O₄ (001) на поверхности MgO (001) [390]. Также аналогично росту пленок на C-плоскости сапфира при малых давлениях кислорода (менее 4×10^{-5} мм рт ст.), сопротивление пленок резко уменьшается, что связано с конденсацией свободного от окисления железа наряду с магнетитом и, возможно, образованием FeO. Также при больших давлениях кислорода пленки приобретают красноватый оттенок, и сопротивление пленок резко увеличивается вплоть до полной потери проводимости, что говорит об образовании непроводящего слоя Fe₂O₃. Следует отметить, что в случае выращивания пленок на R-плоскости сапфира с подслоем MgO при возрастании давления кислорода перед началом резкого роста ρ пленок наблюдается совсем небольшой локальный минимум удельного сопротивления (Рисунок 5.11а). Можно предположить, что в данных условиях

образуется Fe₃O₄ наиболее близкого к стехиометрическому состава. В случае роста на чистых подложках сапфира локальный минимум не обнаружен, однако это может быть объяснено недостаточно подробным исследованием в данном диапазоне давлений.

Приведенные данные показывают универсальность процессов получения пленок окиси железа на различных подложках. Однако, имеются и существенные различия. Как оказалось, резкое увеличение сопротивления пленок, а следовательно образование предельного оксида железа Fe_2O_3 , происходит при меньших давлениях молекулярного кислорода, чем в случае аналогичного роста на С-плоскости сапфира. Так при T = 410 °C полученные пленки были непроводящими уже при давлении $1,5 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (для сравнения: на С-плоскости сапфира это происходило при давлении кислорода $2,5 \times 10^{-4}$ мм рт. ст.).

Зависимость удельного сопротивления пленок Fe₃O₄ (001), выращенных на Rплоскости сапфира, от температуры роста при давлении 8,5×10⁻⁵ мм рт. ст. показана на Рисунке 5.11б (кривая 2). Видно, что с увеличением температуры роста удельное сопротивление пленок уменьшается, а значит, улучшается кристаллическое совершенство пленок. Аналогичная зависимость сопротивления пленок Fe₃O₄ (001), выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO, от температуры роста при том же давлении кислорода 8,5×10⁻⁵ мм рт. ст. показана на том же Рисунке 5.11б (кривая 3). Видно, что с понижением температуры роста удельное сопротивление пленок уменьшается и достигает минимума при температуре роста около 400 °C, когда значение удельного сопротивления пленок Fe₃O₄ (001) минимально и практически совпадает с табличным. Однако, при дальнейшем увеличении температуры роста значение удельного сопротивления возрастает, что можно связать с началом взаимодействия растущей пленки с подслоем MgO [252]. В первом случае такого взаимодействия не наблюдается из-за химической инертности сапфира при используемых температурах.

Для пленок, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO, также были проведены рентгеноструктурные исследования на ПУР, которые также показали наличие только одной фазы Fe₃O₄ (001). На Рисунке 5.12.а отчетливо видны пики рефлексов Fe₃O₄ (004) и Fe₃O₄ (008) и не виден рефлекс подложки, т.к. направление роста MgO (001) отклоняется от нормали на 3-4° и направление Fe₃O₄ (001) отклонено суммарно от нормали на 7-8°. Никаких посторонних фаз при этом не обнаружено. На Рисунке 5.126 приведена полюсная фигура пленок Fe₃O₄ (001)/MgO/R- сапфир для пиков

(004) и (044). Полюсные фигуры для симметричного и несимметричного рефлексов показывают однофазную пленку Fe₃O₄(001).



Рисунок 5.12 – а) θ-2θ сканы пленок Fe₃O₄ в структурах R-сапфир/MgO(5 нм)/Fe₃O₄ и Rсапфир/MgO(5нм)/Fe(20нм)/MgO(2нм)/Fe₃O₄(001). б) Полюсные фигуры для структур Rсапфир/MgO(5нм)/Fe(20 нм)/MgO(2нм)/Fe₃O₄ (светлые кружки) и R-сапфир/MgO(5нм)/Fe₃O₄ (темные кружки). Проведено наложение.

Известно, что рост MgO на R-плоскости сапфира может приводить к наклону растущей пленки MgO на угол до 5° [266]. Эпитаксиальное соответствие в направлении роста пленки в этих структурах характеризуется следующими соотношениями: ось Fe₃O₄ (004) наклонена примерно на 7° по отношению к подложке в структуре Rcanфир/MgO(5 нм)/Fe₃O₄, в плоскости пленки Al₂O₃ [11-20] // MgO [100] и Al₂O₃ [1-101] // MgO [010]. Подтверждается, что рост пленок магнетита на поверхности MgO (001) происходит без вращения решетки растущей пленки в плоскости подложки [391]. Для исследованных структур реализуется наклон растущей пленки относительно подложки, характерный для R-плоскости сапфира, связанный с регулярным расположением краевых дислокаций несоответствия при гетероэпитаксии, что дает небольшой угол наклона плоскостей роста [24; 266].

Для сравнения и демонстрации взаимной эпитаксии была также выращена гетероэпитаксиальная структура R-сапфир/MgO/Fe/MgO/Fe₃O₄ (001). Пик рефлекса сапфировой подложки не визуализируется, т.к. плоскость роста Fe₃O₄ (004) наклонена на 14°. Полюсные фигуры для симметричного и несимметричного рефлексов показывают однофазную пленку Fe₃O₄ (001) (Рисунок 5.12а), эпитаксиальное соответствие в направлении роста пленки в этих структурах характеризуется следующим: ось Fe₃O₄

(004) наклонена примерно на 7° по отношению к подложке в структуре Rсапфир/MgO(5нм)/Fe₃O₄; в структуре R-сапфир/MgO(5нм)/Fe(20 нм)/MgO(2нм)/Fe₃O₄ ось Fe₃O₄ (004) наклонена на 14°. Такое отличие в углах наклона объясняется следующим образом: наклон оси Fe (002) составляет около 7°, а наклон оси в 7° для Fe и 7° для Fe₃O₄ в сумме дает искомые 14° (Рис. 5.12б).

Для исследованных структур реализуется т.н. наклонная эпитаксия, связанная с регулярным расположением краевых дислокаций несоответствия при гетероэпитаксии различных слоев, что дает небольшой угол наклона плоскостей роста одного слоя, содержащего железо, относительно предыдущего. Данные рентгеноструктурного и морфологического анализа показывают, что полученные гетерослои состоят из слабо разориентированных относительно друг друга кристаллитов с размерами в десятки нанометров. Средний угол их разориентации находится на уровне сотых угловых градусов в плоскости структуры и на порядок меньше в направлении роста пленки. Качество гетероэпитаксии таких слоев может быть оценено как хорошее. РД исследования пленок, выращенных на R-плоскости сапфира без подслоя не проводились. Но такие пленки также должны быть эпитаксиальными.



Рисунок 5.13 – АСМ изображение поверхности пленок Fe₃O₄, выращенных на Rплоскости сапфира без подслоя при температуре 410 °C и давлениях кислорода 2×10⁻⁵ (a), 6×10⁻⁵ (б) и 9×10⁻⁵ (в) мм рт. ст.

Таким образом, рентреноструктурный анализ подтвердил предположение об образовании одной нужной кристаллической фазы Fe₃O₄ (001) в случае использования R-плоскости сапфира с подслоем MgO на ранее найденном плато устойчивого роста. Пленки окисла железа на эпитаксиальном подслое MgO (001) более совершенны, поскольку удельные сопротивления пленки более близки к табличным значениям. Были проведены исследования морфологии поверхности пленок в зависимости от условий роста. АСМ изображения поверхности пленок Fe_3O_4 , размерами 1,2×1,2 мкм², выращенных на R-плоскости сапфира при температуре 410°C и давлениях кислорода 2×10⁻⁵, 6×10⁻⁵ и 9×10⁻⁵ мм рт. ст. приведены на Рисунке 5.13а-в Показаны наиболее типичные морфологические структуры поверхности. Из этих данных видна значительная чувствительность морфологии к условиям роста пленки.



Рисунок 5.14 – АСМ изображение поверхности пленок Fe₃O₄ 1,2×1,2 мкм², выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO (5 нм), при температуре 410 °C и давлениях кислорода 2×10^{-5} (а), 4×10^{-5} (б), 7×10^{-5} (в) и 9×10^{-5} (г) мм рт. ст.

На Рисунке 5.14а-г показаны виды морфологических структур, получаемых при разных парциальных давлениях молекулярного кислорода для пленок окисла железа, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO.

Очевидно, что малые давления кислорода приводят к получению недоокисленного железа и дополнительному росту фазы FeO, что отражается на увеличении шероховатости пленок для многофазной системы (Рисунок 5.14а-г). На ПУР шероховатость пленок, выращенных как на R-плоскости сапфира как без подслоя MgO, так и с подслоем MgO, меняется мало. Таким образом, увеличение парциального
давления кислорода не столь критично. Это может быть связано с десорбцией лишнего кислорода при образовании устойчивой фазы Fe_3O_4 . И хотя изменения морфологии поверхности пленок с увеличением давлением происходят, на среднее значение шероховатости эти изменения влияют слабо. Лишь при росте пленок Fe_3O_4 на R-плоскости сапфира без подслоя MgO при давлении 9×10^{-5} мм рт. ст. наблюдается гладкая упорядоченная в одном направлении поверхностная морфологическая структура, на фоне которой лишь отдельные выделяющиеся поверхностные образования, имеющие форму «рисинок» (Рисунок 5.13в), увеличивают значение шероховатости, однако ее среднее значение остается примерно тем же. Приведенные данные показывают, что наиболее предпочтительна область парциальных давлений кислорода более 4×10^{-5} мм рт. ст, когда при температуре роста 410 °C в исследованном диапазоне давлений шероховатость находится на уровне единиц нанометров.



Рисунок 5.15 – АСМ изображения поверхности пленок Fe_3O_4 1,2×1,2 мкм², выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO (5 нм), при давлении кислорода 9×10⁻⁵ мм рт. ст. и температурах 200 (а), 270 (б), 340 (в), 410 (г), 480 (д) и 620 (е) °C.

Значительные морфологические изменения в пленках Fe₃O₄, выращенных на Rплоскости сапфира с подслоем MgO (5 нм), происходят в зависимости от температуры роста (Рисунок 5.15а-е). По результатам измерений вычислялась среднеквадратичная шероховатость поверхности полученных пленок, показанная на Рисунке 5.16. Фактически, значения величины шероховатости от температуры для пленок магнетита на С-плоскости сапфира и на R-плоскости сапфира с подслоем MgO, выращенные при одном и том же давлении кислорода, совпадают с хорошей степенью точности, хотя сама морфология поверхности отличается существенно.



Рисунок 5.16 – Шероховатость (*W*) пленок Fe₃O₄, на R-плоскости сапфира при 410 °C без подслоя (красные кружки) и с подслоем MgO толщиной 5 нм (черные квадраты), в зависимости от давления кислорода. Вставка: *W* пленок Fe₃O₄, на R-плоскости сапфира с подслоем MgO от температуры роста.

Таким образом, как по электрическим, так и по морфологическим характеристикам, рост пленок Fe₃O₄ на R-плоскости сапфира с подслоем MgO выглядит предпочтительнее, чем на R-плоскости сапфира без подслоя MgO. Для таких пленок были рассмотрены зависимости вервеевского перехода от условий роста пленок.

Приведенные данные показывают, что наиболее предпочтительна область парциальных давлений кислорода более 4×10⁻⁵ мм рт. ст., а область температур роста – около 300 °C.

Для выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO пленок были рассмотрены зависимости температуры T_V и ширины вервеевского перехода на полувысоте ΔT_V от условий роста. Последняя величина может свидетельствовать об однородности кристаллической фазы пленок Fe₃O₄. Данные по T_V и ΔT_V в пленках Fe₃O₄, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO и без подслоя, в зависимости от температуры роста показаны на Рисунке 5.17а. Как видно из Рисунка 5.17а, температура вервеевского перехода непрерывно возрастает с температурой роста, и наиболее близкие к табличному значения T_v в пленках, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем MgO толщиной 5 нм, достигаются при температурах роста 270-410 °C. ΔT_v , наоборот, имеет ярко выраженный минимум буквально в несколько градусов при температуре в 410 °C. Все это позволяет считать эту температуру оптимальной для роста пленок магнетита на R-плоскости сапфира с подслоем MgO. Увеличение же температуры приводит к ухудшению свойств, из-за взаимодействия растущей пленки с подслоем MgO [252].



Рисунок 5.17 – а) T_V и ΔT_V (вставка) пленок Fe₃O₄ с подслоем MgO (5 нм) от температуры роста. б) T_V и ΔT_V (вставка) пленок Fe₃O₄ с подслоем (кружки) и без подслоя (квадраты), выращенных при температуре 410 °C, от давления кислорода.

Для оптимальной температуры роста в 410 °С на Рисунке 5.176 были построены зависимости T_v и ΔT_v от давления кислорода для пленок, выращенных с подслоем MgO. Для сравнения для той же температуры роста построена зависимость этих параметров и для пленок, выращенных на поверхности сапфира без подслоя MgO.

Зависимость температуры вервеевского перехода T_v показала, что для пленок на R-плоскости сапфира температура вервеевского перехода меняется слабо, оставаясь в пределах 116-120 К во всем интервале исследованных давлений кислорода. Пленки же, выращенные на R-плоскости сапфира с подслоем MgO, наоборот, имеют резко выраженный минимум значения температуры Вервея при давлении 4×10^{-5} мм рт. ст. Причем значение $T_v = 107$ К в минимуме значительно меньше табличной величины. В целом, вид зависимости аналогичен таковой для C-плоскости сапфира с поправкой на меньший возможный диапазон давлений.

Зависимости ширины вервеевского перехода от давления значительно различаются. Если на для пленок на R-плоскости сапфира без подслоя MgO она

практически не изменяется во всем диапазоне давлений, то для аналогичных пленок с подслоем MgO зависимость имеет вид обратный зависимости T_{v} ; т.е. ΔT_{v} имеет минимальные значения при максимумах T_{v} и, наоборот, максимумы при минимумах T_{v} , а уменьшение значений ΔT_{v} с ростом давления кислорода во многом аналогично такой же зависимости для пленок на С-плоскости сапфира.

Следует заметить, что ρ пленок, выращенных на подслое MgO, характеризующее их дефектность, с увеличением температуры роста падает, а шероховатость поверхности, наоборот, растет. Технология с получения гладких монокристаллических пленок железа на поверхности MgO, когда выращивание пленок проводится при пониженной (и даже комнатной) температуре [392] для достижения минимальной шероховатости, а после этого следует отжиг пленок при повышенных температурах для эпитаксии и улучшения структурных параметров, применена и для пленок Fe₃O₄.

5.1.3. Магнитосопротивление пленок Fe₃O₄

Для пленок магнетита непосредственно сразу после выращивания при температуре 270 °C, а также отжига в течение 5 часов при 270 °C и дополнительного отжига в течение 5 часов при 410 °С проведены сравнительные измерения 7500 магнитосопротивления В полях до Эрстед. Характерный пример магнитосопротивления пленок Fe₃O₄ толщиной 150 нм, выращенных на С-плоскости сапфира при 270 °C, приведен на Рисунке 5.18а. Направление магнитного поля лежит в плоскости пленки и направлено перпендикулярно или параллельно току.

Кривая магнитосопротивления имеет вид, нехарактерный для анизотропного магнитосопротивления ферромагнитных металлов. Такое поведение описано в [249] и в других работах и является результатом влияния антифазных границ. Антифазные границы появляются в результате процессов роста магнетита на поверхности подложки, например MgO, из-за разницы параметров решеток пленка-подложка, а также из-за разницы в кристаллографической симметрии этих решеток. По мере увеличения толщины кристаллиты на поверхности начинают смыкаться, и близлежащие островки оказываются сдвинутыми друг относительно друга не на целый параметр решетки, а на его часть. Этому способствует как разница параметров решетки, т.к. параметр решетки MgO (0,4213 нм) в два раза меньше параметра решетки Fe₃O₄ (0,8397 нм), так и более низкая симметрия решетки Fe₃O₄ (Fd3m) по сравнению с MgO (Fm3m). Таким образом,

рядом расположенные кристаллиты оказываются сдвинутыми друг относительно друга. В результате обменного взаимодействия на границе возникают различные типы магнитного упорядочения, как-то: слабое ферромагнитное, слабое антиферромагнитное и сильное антиферромагнитное. В последнем случае даже в сильных магнитных полях в несколько десятков Тесла [248] не удается развернуть все магнитные моменты параллельно направлению поля. Подробно такие взаимодействия рассмотрены в работе [393].



Рисунок 5.18 – а) Магнитосопротивление пленок Fe₃O₄. Магнитное поле перпендикулярно току и лежит либо в плоскости пленки (жирная линия), либо перпендикулярно ей (тонкая линия). б) Абсолютное изменение в магнитном поле (перпендикулярно плоскости пленки) величины сопротивления пленок Fe₃O₄ сразу после выращивания при 270 °C, после отжига при 270 °C и после отжига при 410 °C. С-плоскость сапфира. Толщина пленки 150 нм.

Абсолютное изменение сопротивления в магнитном поле, направленном перпендикулярно подложке показано на Рисунке 5.186. Как видно из рисунка, с отжигом величина магнитосопротивления значительно уменьшается, что свидетельствует о снижении количества антифазных границ. Можно ожидать дальнейшего уменьшения величины магнитосопротивления с увеличением температуры и длительности отжига.

Изменения абсолютной величины сопротивления в магнитном поле, направленном перпендикулярно подложке для пленок магнетита после выращивания при температуре 270 °C, отжига в течение 5 часов при 270 °C и дополнительного отжига в течение 5 часов при 410 °C составляют 195, 68 и 40 Ом соответственно (Рисунок 5.18б). В относительных величинах эти значения составили 1,6; 1,19 и 1,27 %,

соответственно. Для поля, лежащего в плоскости пленки и направленного перпендикулярно току, эти значения составляют 200, 67 и 57 Ом. В относительных величинах эти значения составили 1,6; 1,3 и 1,79 %.



Рисунок 5.19 – Температурная зависимость ln(R×T) и ее производная (на вставке), показывающая температуру и ширину вервеевского перехода пленки Fe₃O₄ на R-плоскости сапфира с подслоем MgO (5 нм) после выращивания при температуре 340 °C (1) и после отжига в течение 4 часов при температурах 340 (2), 410 (3) и 550 (4) °C.

Стрелкой показана температура 120 К.

предыдущим экспериментам пленка Fe₃O₄ c Аналогично по отжигу, шероховатостью поверхности 1,5 нм, выращенная при 340 °C на подслое MgO, была последовательно отожжена в высоком вакууме при 340, 410 и 550 °С в течение 4 часов. Температурные зависимости сопротивления образцов приведены на Рисунке 5.19. Отжиг при 340 и 410 °С приводит к существенному уменьшению удельного сопротивления пленок (более чем на 10 %) и уменьшению ширины вервеевского перехода. Температура вервеевского перехода максимально приближается к табличному значению. При этом шероховатость поверхности остается практически неизменной, на уровне тех же 1,5 нм. При дальнейшем увеличении температуры отжига свойства пленок ухудшаются, что не является удивительным, т.к. известно, что при температурах 700÷800 К происходит существенное взаимодействие MgO и Fe₃O₄ [252]. И хотя в некоторых работах говорится, что диффузия Mg начинается уже при температурах

около 300 °C [394], в данном случае такие температуры не оказывают существенного влияния на свойства выращиваемых пленок на подслое MgO.

В работах [260; 395] невнятно говорится, что рост Fe на Fe_3O_4 не приводит к существенному обменному взаимодействию этих двух пленок, в отличие от обратного порядка чередования слоев. Для проверки этого тезиса были выращены пленки железа толщиной 50 нм на слое Fe₃O₄, выращенном на R-плоскости сапфира с подслоем MgO. Ранее был исследован рост эпитаксиальный рост пленок железа на R- плоскости сапфира. Во всех случаях, даже в самых неблагоприятных для эпитаксиального роста пленок железа, положение пика магнитосопротивления (фактически показывающего величину коэрцитивной силы для пленок) не превышало 45 Э. А для эпитаксиальных пленок эта величина была всего лишь несколько Эрстед [303]. Для пленок Fe₃O₄ на фоне магнитосопротивления, за которое ответственны антифазные границы, всегда имеются небольшие пики, которые аналогичны обычным пикам для анизотропного магнитосопротивления в пленках и их также можно связать с величиной коэрцитивной силы для Fe₃O₄. В зависимости от условий получения эта величина составляет от 100 до 600 Э. Типичное магнитосопротивление такой пленки Fe₃O₄ приведено на Рисунке 5.20. Максимум пика магнитосопротивления для данной пленки приходится на величину около 150 Э. На том же Рисунке 5.20 на вставке приведено характерное магнитосопротивление структуры Fe(50нм)/Fe₃O₄(50нм)/MgO/Al₂O₃(-1012). Максимум пика магнитосопротивления для данной структуры приходится на величину около 110 Э. В обоих случаях магнитное поле лежит в плоскости пленки и направлено перпендикулярно току. Видно, что влиянием нижнего слоя Fe₃O₄ пренебрегать нельзя, т.к. существенным является обменное взаимодействие на границе раздела двух пленок, которое сдвигает максимум магнитосопротивления в сторону величин, более характерных для Fe₃O₄, а не для пленок железа. К тому же форма кривой магнитосопротивления с раздельными не пересекающимися пиками нехарактерна для чистых пленок железа говорит о близкой к 100 % остаточной намагниченности таких пленок в двухслойной структуре.

Таким образом, исследовано влияние условий роста - температуры и давления молекулярного кислорода - на удельное сопротивление, шероховатость поверхности, температуру и ширину вервеевского перехода эпитаксиальных пленок магнетита, выращенных на С-плоскости сапфира, а также на R-плоскости сапфира с подслоем MgO и без подслоя. Для всех вариантов подложек обнаружено плато устойчивого роста

(ПУР) фазы Fe₃O₄ в определенном интервале давлений кислорода. При этом с увеличением температуры роста этот интервал сдвигается в сторону больших давлений. Для пленок магнетита, выращенных на R-плоскости сапфира область давлений на ПУР меньше, чем для пленок, выращенных на C-плоскости сапфира. На ПУР величина шероховатости поверхности пленок изменяется незначительно. При более низких давлениях распыляемый материал мишени - железо - окисляется не полностью, а при больших давлениях, наоборот, происходит образование Fe₂O₃.



Рисунок 5.20 – Типичное магнитосопротивление пленок Fe₃O₄. На вставке: магнитосопротивление структуры Fe(50 нм)/Fe₃O₄(50 нм)/MgO/Al₂O₃(-1012).

Показано, что эпитаксиальные пленки Fe₃O₄, свойства которых близки к табличным и соответствуют выращиваемым на монокристаллических подложках MgO, можно получать на R-плоскости сапфира с эпитаксиально выращенным подслоем MgO толщиной 5 нм.

Удельное сопротивление пленок Fe₃O₄, выращенных на подложках сапфира, падает с увеличением температуры роста, при этом значительно, более, чем на 100%, превышая табличное значение. В случае роста на R-плоскости сапфира с подслоем MgO имеется ярко выраженный минимум с близким к табличному удельному сопротивлению, а увеличение сопротивления пленок при температурах выше 440 °C указывает на взаимодействие пленки с подслоем MgO.

Прослеживается комплексное одновременное влияние на вервеевский переход давления кислорода и температуры роста, что говорит о сложном поведении кристаллического строения получаемых пленок магнетита в зависимости от условий роста пленок.

Противоречия в условиях роста для получения пленок Fe₃O₄ возможно совместить с оптимальными электрическими характеристиками и наименьшей шероховатостью посредством выращивания гладких пленок Fe₃O₄ с их последующим отжигом при оптимальной температуре. В результате пленка остается гладкой, а значения удельного сопротивления и температуры вервеевского перехода максимально приближаются к табличным величинам, при этом ширина вервеевского перехода становится минимальной, а, следовательно, однородность и качество структуры пленки максимальной.

Подобие полученных результатов для пленок Fe₃O₄, выращенных на C- и Rплоскости сапфира, показывает схожесть процессов формирования пленок магнетита на различных монокристаллических подложках.

5.2. Пленки сплавов Гейслера

Чтобы понять, насколько точно метод ИЛО позволяет переносить элементный состав мишени сплавов Гейслера в пленку, были проведены соответствующие исследования. В качестве модельных сплавов были взяты алюминий- и кремнийсодержащие сплавы Co₂FeAl (CFA) и Co₂NiSi (CNS) [396]. Такие пленки были выращены на R-плоскости сапфира при температурах 20 °C (подложка предварительно отожжена при 270 °C), 270 °C и 420 °C). Элементный анализ полученных пленок проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного рентгеновского микроанализа EDAX, насалкой для позволяющей сравнить стехиометрический состав мишени и точность переноса и сохранения состава мишени в пленке.

Результаты рентгеновского микроанализа приведены в Таблице 5.1. На поверхности пленки было видно небольшое количество капель-мишеней. Они не влияли на средний состав. Однако наличие капель позволяло сравнить стехиометрический состав мишени и точность переноса и сохранения состава мишени в пленке. Можно видеть, что для пленок CFA при низких температурах 20 °C и 270 °C состав мишени

достаточно хорошо соответствует составу пленки. При более высокой температуре 420 °C пленка имеет приблизительный состав Co_{2.21}Fe_{1.27}Al_{0.52}, т.е. в пленке наблюдается значительный дефицит алюминия. Это означает, что такая температура, принимая во внимание не слишком высокую температуру плавления алюминия, создает условия для повторного испарения частиц высокой энергии после лазерного испарения и является избыточной для правильного встраивания атомов алюминия в решетку сплава Гейслера. Для сплава CNS элементный состав мишени переносится с пленки достаточно хорошо при всех трех исследованных температурах, поскольку температуры кипения и плавления всех трех компонентов, входящих в состав сплава, близки.

Таблица 5.1 – Элементный анализ пленок Co₂FeAl и Co₂NiSi, выращенных при различных температурах

20 °C	270 °C	420 °C
Усредненный состав пленки		
$Co_{1.89}Fe_{0.94}Al_{1.17}$	$Co_{1.93}Fe_{1.05}Al_{1.02}$	$Co_{2.21}Fe_{1.27}Al_{0.52}$
Усредненный состав капель		
$Co_{1.82}Fe_{0.80}Al_{1.38}$	$Co_{2.04}Fe_{1.03}Al_{0.93}$	Co ₂ FeAl
Усредненный состав пленки		
Co _{1.7} Ni _{0.9} Si _{1.4}	$Co_{1.88}Ni_{0.84}Si_{1.28}$	$Co_{1.78}Ni_{0.83}Si_{1.39}$
	Co ₂ Ni _{0.9} Si _{1.09}	$Co_{1.84}Ni_{0.83}Si_{1.33}$
Усредненный состав капель		
$Co_{1.77}Ni_{0.98}Si_{1.25}$	Co _{1.6} Ni _{0.94} Si _{1.46}	$Co_{1.91}Ni_{0.99}Si_{1.1}$

Чтобы использовать эти сплавы в устройствах спинтроники, необходимо уметь выращивать пленки со свойствами именно половинного металла типа L2₁. При получении пленок важной задачей является их быстрое тестирование без разрушения с целью определения, что получены свойства сплава Гейслера именно как половинного металла. Как уже говорилось в Главе 1, недавно была разработана теоретическая модель [236-239], в которой показано, что s-d рассеяние электронов, вызывающее АМС в полуметаллических ферромагнетиках, происходит в основном из состояния s⁺ в d⁺ или d↓, AMC, ИЗ s↓ В что приводит к инверсному типу т.е. продольное магнитосопротивление становится меньше, чем поперечное магнитосопротивление. В случае же положительного значения АМС преобладает s-d рассеяние с переворотом спина. Таким образом, измерения AMC дают информацию о наличии или отсутствии состояния половинного металла в исследуемом образце без каких-либо дополнительных исследований и манипуляций, связанных с микроструктурированием, низкотемпературными измерениями и др.

5.2.1. Пленки Со₂FeSi

Для проведения магнитотранспортных измерений были изготовлены стандартные структуры в виде мостиков напылением через маску. Измерялись зависимости сопротивления пленочных мостиков от величины магнитного поля, лежащего в плоскости образца, при различных углах φ между направлениями тока (главной осью мостика) и магнитного поля. Ноль $\varphi = 0^{\circ}$ соответствовал ориентации направления магнитного поля вдоль тока, $\varphi = 90^{\circ}$ - перпендикулярно току. Магнитное поле изменялось от -7 кЭ до +7 кЭ. Исследование сопротивления пленок в магнитном поле, лежащем в плоскости пленки, дает магнитополевые зависимости сопротивлений, характерные для анизотропного магнитосопротивления. Величина магнитного поля в максимуме или минимуме такой зависимости может быть отождествлена с величиной коэрцитивной силы H_c (в зависимости от величины угла между направлением поля), т.е. протекающего тока и направлением магнитного для заданного кристаллографического направления пленки. По результатам измерения кривых магнитосопротивления в том числе строились и угловые зависимости *H*_c.

5.2.1.1. Пленки Co₂FeSi на R-плоскости сапфира

Пленки Co₂FeSi (CFS) были выращены на R-плоскости сапфира при различных температурах подложки. Магнитосопротивление таких пленок в зависимости от температуры роста меняется кардинальным образом. Выращенные при комнатной температуре пленки в малых полях обладают обычными магниторезистивными свойствами, когда продольное магнетосопротивление больше, чем поперечное. Также наблюдается небольшое AMC порядка 0,07 %, что сравнимо с величиной эффекта в 0,08 % для эпитаксиальных CFS пленок по данным работы [281]. Также аналогично [281], в относительно высоких магнитных полях наблюдается близкое к линейному уменьшение

магнитосопротивления. Такое поведение ранее наблюдалось у ряда ферромагнетиков и обычно объясняется подавлением рассеяния с переворотом спина в сильных магнитных полях [397].

При температуре роста 270 °C для пленок CFS кривые продольного и поперечного магнитосопротивления практически совпадают и на одних участках кривой продольное магнитосопротивление больше поперечного, а на других, наоборот, меньше. 0,05 %. эффекта Причем Величина магниторезистивного порядка пики магнитосопротивления, характеризующие H_c , в обоих случаях направлены в одну сторону (Рисунок 5.21а). В интервале температур роста 270-350 °С инверсия магнитосопротивления становится очевидной, причем пики магнитосопротивления становятся разнонаправленными, а с увеличением температуры до 400 °С и выше, инверсное АМС исчезает. Таким образом, можно говорить о том, что существует CFS, температурный интервал роста достаточно узкий пленок В котором преимущественно достигается состояние половинного металла. АМС эффект ~0.02 %.



Рисунок 5.21 – Магнитосопротивление (а), угловая зависимость сопротивления (б) и коэрцитивной силы (в) пленок CFS, выращенных на R-плоскости сапфира при 270 °C.

На Рисунке 5.21б показана угловая зависимость магнитосопротивления пленки CFS, выращенной при 270 °C в поле 130 мТл, которая близка к синусоиде, что указывает на достижение намагниченности насыщения; угловая зависимость *H*_c полевой зависимости сопротивления (Рисунок 5.21.в) указывает на практическое отсутствие магнитной анизотропии.

Для пленок, выращенных на R-плоскости сапфира при температуре 270 °C с подслоем Мо, также наблюдается инверсия AMC (Рисунок 5.22а). Угловые зависимости сопротивления в полях 1,30 кЭ и 1,7 кЭ представлены на Рисунке 5.22б. Они близки к синусоидальной и также показывают очевидную инверсию AMC. Построенная угловая

зависимость H_c (Рисунок 5.22в) указывает на присутствие двухосной магнитной анизотропии под углами, близкими к 0 и 90° относительно оси мостика (небольшое отклонение может быть связано с неточностью юстировки образца относительно магнитного поля, а также обычно существующего наклона оси роста пленок металлов относительно плоскости подложки в случае использования R-плоскости сапфира [24]). С учетом того, что кристаллографические соотношения между R-плоскостью сапфира и эпитаксиальными пленками Mo и Fe [303] известны, можно заключить, что максимумы H_c на Рисунке 5.22в соответствуют направлениям [100] и [010] в пленках Mo и CFS. Таким образом, в направлениях типа [110], которые являются осями легкого намагничивания для CFS, располагаются минимумы H_c .



Рисунок 5.22 – Полевая (а), угловая (б) зависимости сопротивления CFS мостика, выращенного на R-плоскости сапфира с подслоем Мо при 270 °C, а также угловая зависимость его коэрцитивной силы (в).



Рисунок 5.23 – (а) Удвоенное значение коэрцитивного поля 2H_c и (б) ШПВ пика магнитосопротивления в зависимости от температуры роста. Светлые символы для *H*//*I*, темные для *H*[⊥]*I*. Кружки для CCS, квадраты CFS. *ΔH_c* для CFS ×5.

После отжига при 270 °C в течение 5 часов пленки, выращенной при той же температуре 270 °C, величины H_c уменьшаются, а магнитная анизотропия пленки

(красные точки на Рис. 5.22в) становится близкой к одноосной с максимальными значениями *H_c* для магнитного поля, направленного под углом 90° к оси мостика.

Для пленок, выращенных при различных температурах, были построены зависимости H_c и ΔH_c от температуры роста показанные на Рисунках 5.23а и 5.236 (светлые и темные квадраты). Видно, что для продольного и поперечного магнитного поля обе зависимости практически совпадают. Также видно, что обе зависимости имеют минимумы. При таких минимальных значениях в пленках наблюдается инверсная зависимость AMC, показывающая состояние половинного металла в пленках, причем, чем меньше H_c , тем более явной становится инверсная зависимость AMC. Аналогично пленкам CFS, в выращенных на R-плоскости сапфира пленках Co₃Fe (CCS) также наблюдалась инверсная зависимость AMC в узком интервале температур, и этот интервал также соответствовал минимальным значениям H_c и ΔH_c (Рисунок 5.23а,б светлые и темные кружки), что говорит об универсальности вида зависимостей и соответствия минимума H_c структуре L2₁.

5.2.1.2. Пленки Co₂FeSi на стеклянной подложке

Для проверки правильности построения угловых зависимостей сопротивления были также выращены пленки CFS на стеклянной подложке при найденной ранее оптимальной температуре 270 °C, заведомо являющиеся поликристаллическими. В таких пленках также наблюдается инверсия кривых АМС. В полях 700 мТл угловая зависимость сопротивления имеет отклонения от синусоидальной зависимости, что указывает на недостаточную величину магнитного поля, необходимую для достижения намагниченности насыщения.

Полевая и угловая зависимости магнитосопротивления мостиковой структуры на стеклянной подложке, представлены на Рисунках 5.24а и 5.24б, соответственно. Построенная угловая зависимость *H_c* (Рисунок 5.24в) указывает на отсутствие видимой магнитной анизотропии, что подтверждает то, что на стеклянной неориентированной подложке растет поликристаллическая пленка без выраженной кристаллографической текстуры. Наличие же инверсии магнитосопротивления свидетельствует о структуре L2₁ в хаотически ориентированных зернах CFS. Для пленки CFS, выращенной на стеклянной подложке, были выполнены РД исследования, показавшие, что пленка

является одноосно текстурированной перпендикулярно подложке, поскольку на θ -2 θ скане пленки видна единственная ориентация, проявляющаяся в виде пиков (022) и (044) CFS со структурой L2₁ (Рисунок 5.25а). Как и следовало ожидать, распределение ориентации зерен в плоскости подложки достаточно произвольное, что можно видеть по угловой зависимости φ -скана рефлекса (004) той же пленки (Рисунок 5.25б). Таким образом, и инверсия АМС и РД исследования подтверждают получение нужной структуры в пленках CFS.



Рисунок 5.24 – Полевая (а) и угловая (б) зависимости сопротивления CFS мостика, выращенного на стеклянной подложке, а также угловая зависимость *H_c* (в).



Рисунок 5.25 – θ -2 θ скан пленки CFS, выращенной на стекле при 270 °C (а), φ -скан (004) той же пленки (б).

Следует заметить, что при выращивании и пленок CNS на стеклянной подложке проявляется аналогичная текстура как для каких пленок CFS, а РД исследования также подтверждают получение структуры L2₁. Но для этих пленок инверсного AMC не наблюдается, поскольку суммарное число валентных электронов для этого сплава равно 32 и выходит за рамки теоретического предела возможности его существования [239].

5.2.1.3. Пленки Co₂FeSi на А-плоскости сапфира

Для пленок Co₂FeSi, выращенных на А-плоскости сапфира без подслоя Мо при температуре 270 °C, также наблюдается инверсия АМС, как и в случаях роста таких пленок на R-плоскости сапфира и на стекле. Кривые продольного и поперечного магнитосопротивления имеют похожий на предыдущий случай вид с двумя максимумами (Рисунок 5.26а). После отжига при 270 °C инверсия АМС сохраняется, но пики на поперечном магнитосопротивлении переворачиваются (Рисунок 5.26б). После отжига про температуре 400 °C инверсия АМС исчезает (Рисунок 5.26в).



Рисунок 5.26 – Полевая зависимость сопротивления мостика из Co₂FeSi при различном направлении магнитного поля относительно направления измерительного тока: после напыления при T = 270 °C (а), после отжига при T = 270 °C (б), после отжига при T = 400 °C (в).

Зависимость АМС для выращенной при 270 °С пленки показана на Рисунке 5.27а (нижняя кривая). А полюсная фигура для H_c в зависимости от азимутального угла φ (Рисунок 5.27б) для пленок CFS сразу после их напыления указывает на присутствие одноосной магнитной анизотропии с легкой осью, перпендикулярной оси мостика. Подобная одноосная зависимость наблюдалась ранее для пленок Co₂MnGe, также выращенных на А-плоскости сапфира [271].

После отжига при T = 270 °С коэрцитивная сила пленок уменьшается, при этом максимумы на кривой поперечного магнетосопротивления становятся минимумами (Рисунок 5.26б). Симметрия полюсной фигуры для H_c при этом становится близкой к двухосной, как показано на Рисунке 5.276. В ранее упоминавшейся [271] работе отмечалось, что для некоторых образцов исследовавшихся непосредственно после их напыления, появлялась дополнительная, но слабо выраженная ось легкого намагничивания, перпендикулярная основной оси.



Рис. 5.27 – Угловая зависимость сопротивления мостиков в поле 7 кЭ в плоскости образца после напыления (нижняя зависимость) и после отжига при 400 °C (верхняя зависимость) - (а). Угловая зависимость коэрцитивной силы после напыления (квадраты), после отжига при T = 270 °C (кружки) и при 400 °C (треугольники) - (б).

После последующего отжига при T = 400 °C, магнитная анизотропия пленок полностью становится двуосной (Рисунок 5.26в); но при этом инверсия магнитосопротивления полностью исчезает, что видно по верхней зависимости AMC на Рисунке 5.27а. Уменьшение величины эффекта AMC с последующим исчезновением инверсии магнитосопротивления с увеличением температуры отжига от 500 до 650 °C ранее было отмечено в работе [282] для пленок CFS, выращенных на MgO.

Необходимо отметить, что на θ -2 θ РД скане пленки, выращенной при 270 °С, присутствует только одна фаза L2₁ CFS (011), как и в случае РД исследований пленки CFS на стеклянной подложке.

Измерения магнитосопротивления пленок CFS, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем Мо показали, что имеет место четко выраженная одноосная ростовая анизотропия. Из литературы хорошо известно, что при росте пленок Мо на А-плоскости сапфира и последующем росте на них пленок Fe, характерна эпитаксия с ориентацией Мо (Fe) (011). А также строго выполняются ориентационные соотношения [169], такие как: направление [1-11] Мо (Fe) направлено перпендикулярно направлению [0001] сапфира; а направление [100] Мо (Fe) лежит в плоскости пленки и направлено под углом около 35° относительно направления [0001] сапфира. Ранее уже отмечалось, что CFS имеет близкий к удвоенному параметр решетки по сравнению с Fe. Как видно из Рисунка 5.28, для H_c , полученных при 270 °C пленок CFS, имеется только одно

305

выделенное направление под углом 120° к оси мостика, т. е. имеет место одноосная магнитная анизотропия. Это выделенное направление должно совпадать с направлением [1-10] для подслоя Мо, однозначно задающего параллельное ему направление роста для Fe [1-10]. А с учетом подобия решеток CFS и Fe, и для пленки CFS должно быть то же самое однозначно определяемое кристаллографическое направление роста, т.е. направление [111] CFS перпендикулярно направлению [0001] сапфира. Таким образом, направление [100] должно находиться в плоскости пленки под углом 35° относительно направления [0001] сапфира. Ось легкого намагничивания, что соответствует направлению [1-10] CFS, направлена под углом ~35° к направлению базового среза подложки (направления мостика и тока, соответственно). Для CFS со структурой L2₁ осью легкого намагничивания является направление типа [110] [288]. Такая однозначная магнитная анизотропия пленок CFS должна свидетельствовать и об их хорошем и однозначном кристаллографическом сопряжении с подслоем Мо и А-плоскостью сапфировой подложки. Причем, наличие максимумов и минимумов Н_c на полюсной фигуре и их соответствие кристаллографическим направлением полностью совпадает с таковым и для R-плоскости сапфира с подслоем Мо, рассмотренным ранее.

Обычно при росте пленок сплавов Гейслера на А-плоскости сапфира [271, 398], в том числе и пленок CFS на А-плоскости сапфировой подложки без использования подслоя какого-либо металла, наблюдался рост текстурированных пленок типа (110) с симметрией 6 порядка для анизотропиии кристаллографических и магнитных свойств в плоскости пленки, что в данном случае не наблюдается. Использовавшиеся ранее тонкие подслои из Au, Cr, V [399], как отмечалось неоднократно, улучшают текстуру пленок, но полностью не убирают многоосную анизотропию в плоскости пленки. В данном случае многоосной магнитной анизотропии в плоскости пленки не наблюдается.

Ранее уже успешно применялся подход с использованием подслоя тугоплавкого металла для получения одноосной магнитной анизотропии в пленках Fe, выращенных на А-плоскости сапфира [349]. Поэтому и в случае пленок сплава CFS (011), предположение об использовании подслоя тугоплавкого металла для улучшения свойств пленок железа было верным.

После отжига в течение 5 часов при T = 270 °C величина H_c немного уменьшается, но выделенное направление остается неизменным (зеленые кружки на Рисунке 5.28). Это свидетельствует об уменьшении количества ростовых дефектов

после отжига. После последующего отжига в течение 5 часов при T = 400 °C величина H_c значительно уменьшается, анизотропия становится менее выраженной, но главное, изменяется направление такой анизотропии (красные треугольники на Рисунке 5.28). Это должно свидетельствовать об изменении кристаллической структуры пленок CFS, например, от L2₁ до B2. Возможно также разрушение структуры с выпадением другой фазы в виде игольчатых или плоских образований [400; 401].



Рисунок 5.28 – Угловая зависимость Нс для образца CFS, выращенного на А-плоскости сапфира с подслоем Мо. Черные квадраты - после напыления при T = 270 °C, зеленые кружки - после отжига при T = 270 °C, красные треугольники - после отжига при T = 400 °C.

Кроме того, для пленок CFS, выращенных при T=270 °C, стабильно наблюдается инверсная зависимость поперечного и продольного магнитосопротивлений, что свидетельствует о реализации в таких пленках состояния половинного металла. После отжига при 400 °C инверсная зависимость магнитосопротивления исчезает, что подтверждает сделанное ранее по изменению магнитной анизотропии предположение об изменения кристаллического состояния пленки CFS.

В заключении: были выращены пленки Co₂FeSi на подложках сапфира R- и Aориентаций, а также на стеклянной подложке. Изучены зависимости сопротивления пленочных мостиков CFS в зависимости от величины магнитного поля, лежащего в плоскости образца, при различных ориентациях относительно главной оси мостика (направления измерительного тока). Критерием получения структуры ПФ в пленках CFS служило наличие инверсии анизотропного магнитосопротивления. Решающее влияние на формирование такой структуры, оказывает температура, при которой производится рост. Для всех использованных типов подложек оптимальная температура для достижения инверсии магнитосопротивления лежит в районе 270 °C. Уменьшение или увеличение температуры роста на величину порядка 80 °C приводит к исчезновению инверсии магнитосопротивления. Отжиг пленок при температуре 270 °C приводит в ряде случаев к улучшению магнитотранспортных свойств (небольшое понижение электрического сопротивления и величины коэрцитивной силы), но не приводит к существенному изменению инверсного типа магнитосопротивления. Отжиг при температурах 400 °C и выше приводит к необратимому исчезновению инверсии магнитосопротивления, что должно свидетельствовать о разрушении структуры L2₁ в пленках CFS, ответственной за свойства ПФ.

Наличие подслоя Мо на сапфире оказывает благоприятное влияние на рост эпитаксиальных пленок CFS. Для пленок, выращенных на стеклянной подложке и на Rплоскости сапфира без подслоя, отсутствуют проявления кристаллографической анизотропии. Изучена зависимость анизотропии магнитных свойств в плоскости пленок CFS в зависимости от направления. Для образцов, выращенных на A-плоскости сапфира с подслоем Мо, наблюдается сильная одноосная ростовая магнитная анизотропия. Ориентация осей соответствует ориентации, характерной для роста пленок железа на A-плоскости сапфира с подслоем Мо. Отжиг при T = 400 °C приводит к исчезновению такой анизотропии.

В пленках CFS, выращенных на стекле, анизотропия магнитных свойств в плоскости пленки отсутствует, как и должно быть в случае поликристаллического материала.

РД исследования подтвердили структуру L2₁ в пленках CFS с инверсным AMC.

5.2.2. Пленки Со₂FeAl

5.2.2.1. Морфология поверхности пленок Со₂FeAl на R-плоскости сапфира

На Рисунках 5.29а-д и 5.30а-е показаны типичные ACM изображения поверхности пленок Co₂FeAl (CFA), выращенных при различных температурах на R-плоскости сапфира без подслоя Mo и с подслоем Mo (001), соответственно. Ось X при ACM сканировании была параллельна базовому срезу (БС) подложки. Из двумерных автокорреляционных функций (АКФ), которые также показаны здесь на обоих рисунках, были рассчитаны значения среднеквадратичной шероховатости и



Рисунок 5.29 – АСМ изображения и АКФ пленок CFA толщиной 100 нм 1×1 мкм², выращенных при температурах: (а) 20 °C, (б) 140 °C, (в) 270 °C и (г) 480 °C. (д) - изображение поверхности сапфира.

(минимальной) максимальной длины корреляции, численно характеризующие морфологию поверхности выращенных пленок. АКФ на обоих рисунках имеют ярковыраженный основной пик в центре, который характеризует размер кристаллитов пленки, а также демонстрирует некоторую структуру вне основного пика с определенной симметрией [402]. Для пленок CFA, выращенных без подслоя Мо, для всех температур роста АКФ имеют симметрию, близкую к двухосной. Для пленок CFA, выращенных затравочном тугоплавкого наблюдается на слое металла, однооснаясимметрия АКФ. Большинство АКФ. за исключением для всех промежуточного температурного диапазона 140-270 °C, имеют основной пик, проходящий в направлении приблизительно 45° относительно БС сапфировой подложки. Это направление совпадает с направлением террас на сапфире (Рисунки 5.29д и 5.30д).

Такая морфологическая структура подложки может повлиять на появление осей легкого намагничивания, которые не параллельны (или не перпендикулярны) БС. Согласно результатам АСМ измерений, была определена среднеквадратичная шероховатость *W* поверхности выращенных пленок, которая показана на Рисунке 5.31а, в зависимости от температуры роста пленки.



Рисунок 5.30 – АСМ изображения и АКФ пленок СFA толщиной 100 нм 1×1 мкм², выращенных на подслое Мо (толщиной 10 нм, выращенного при 450 °C) при температурах (а) 20 °C, (б) 140 °C, (в) 270 °C, (г) 420 °C и (д) 560° С. (е) - изображение поверхности сапфира.

Как видно из рисунка, шероховатость пленок CFA, выращенных на R-плоскости сапфира, сначала увеличивается медленно с 0,2 до 0,5 нм, а затем резко возрастает до нескольких нм при 410 °C. Для пленок, выращенных с подслоем Мо, величина шероховатости остается на уровне 0,2 нм в довольно широком диапазоне температур от 20 до 410 °C (хотя она имеет слегка выраженный минимум при 300-400 °C). И только

после этого она увеличивается до 1,5 нм при 550 °С. Поведение корреляционных длин L_c (Рисунок 5.31б), найденных по АКФ (Рисунки 5.29 и 5.30), для образцов с подслоем и без подслоя Мо изначально несколько отличаются. На начальном этапе происходит относительно небольшое увеличение корреляционной длины. Для пленок, полученных на поверхности сапфира без подслоя Мо, наблюдается небольшое увеличение корреляционной длины вплоть до температур порядка $T_g \approx 300$ °C, при которой наблюдается перегиб или даже неявный минимум продольной корреляционной длины. При дальнейшем повышении температуры L_c резко увеличивается. Для пленок, выращенных с подслоем Мо, в первом температурном интервале L_c также вначале немного увеличивается, затем уменьшается до минимальных значений при $T_g \approx 400$ °C, а затем снова увеличивается. Такая немонотонная зависимость, как будет видно позже при изучении магнитосопротивления, характеризует трансформации, происходящие в пленке, в зависимости от температуры роста. Изменения соотношения максимальной и минимальной корреляционных длин, которые показывают степень асимметрии основного пика автокорреляционной функции, слабо зависят от температуры роста пленки.



Рисунок 5.31 – (а) Шероховатость и (б) корреляционная длина пленок CFA толщиной 100 нм, выращенных на R-плоскости сапфира, в зависимости от температуры роста.

5.2.2.2. Магнитосопротивление пленок Co2FeAl на R-плоскости сапфира

Исследование сопротивления пленки Co₂FeAl в магнитном поле, лежащем в плоскости пленки и направленном параллельно или перпендикулярно току в мостике

CFA (продольное и поперечное магнитосопротивление, соответственно), также показало свойств от температуры роста пленки. зависимость магнитных Характерные зависимости сопротивления в магнитном поле для пленок CFA, выращенных на Rплоскости сапфира с подслоем Мо (001), показаны на Рисунке 5.32а-в для различных роста пленок. Формы зависимостей являются характерными температур ДЛЯ полях анизотропного магнитосопротивления. А перемагничивания именно, В продольная кривая магнитосопротивления имеет минимумы, а поперечная - максимумы. Для пленок CFA, выращенных на сапфире с подслоем Мо при низких температурах роста от 20 до 130 °C, пики на кривых магнитосопротивления узкие, H_c имеет малую величину, насыщение легко достигается в полях порядка 500 Э, а параметры пленки улучшаются с повышением температуры.



Рисунок 5.32 – Зависимости продольного (пунктирная линия) и поперечного (сплошная линия) магнитосопротивления пленок CFA, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем Мо при (а) 20 °C, (б) 270 °C и (в) 420 °C.

Таким образом, при повышении температуры до 200-300 °С наблюдается переход к другому типу зависимости. Такие зависимости характерны для двухфазной системы. Пленка, выращенная при 270 °С, даже имеет два отчетливых пика на кривой магнитного

сопротивления, возможно, связанных с изменением фазового состава пленки в переходной области. Пики на кривых расширяются, значение H_c увеличивается, намагниченность насыщения не достигается. При температуре 410 °C значение H_c резко уменьшается, продольное и поперечное магнитосопротивления почти одинаковы, но формальная полуширина перехода остается почти неизменной. Эта температура соответствует минимальным значениям корреляционной длины L_c (Рисунок 5.31б), близким к минимуму среднеквадратичной шероховатости поверхности W. В то же время в полях 500 Э насыщение не достигается, и это указывает на то, что исследуемый мостик CFA не ориентирован вдоль осей легкого намагничивания. Действительно, в ссылке [285] было показано, что оси легкого намагничивания соответствуют направлению [110] CFA, а поле насыщения имеет значение порядка 100 Э. В данном случае мостики ориентированы в направлениях [100] CFA.



Рисунок 5.33 – Соотношение изменений поперечного и продольного магнитосопротивлений в полях перемагничивания в зависимости от температуры. Светлые кружки - пленки, выращенные на подслое Mo (001); темные кружки - без подслоя.

Для демонстрации влияния магнитной анизотропии приведена зависимость соотношения абсолютных значений изменения поперечного И продольного магнетосопротивлений в коэрцитивных полях (Рисунок 5.33). Величина изменения продольного магнитосопротивления $\Delta R(||)$ для мостиков, выращенных при 200-350 °C на подслое Мо и ориентированных вдоль БС, в несколько раз превышает изменение поперечного магнитосопротивления $\Delta R(\perp)$ при H_c , хотя значения H_c существенно не отличаются. Как видно из этого рисунка, это соотношение для мостиков, изготовленных из пленок, выращенных с подслоем Мо при температурах 20-150 и 400-600 °C, не сильно отличается от единицы, что указывает на приблизительную эквивалентность перпендикулярных кристаллографических направлений. Напротив, при взаимно температуре около 300°C, соотношение изменений сопротивлений при коэрцитивных

полях становится минимальным и равным 1,5, что указывает на значительную анизотропию магнитных свойств по отношению к двум взаимно перпендикулярным кристаллографическим направлениям.



Рисунок 5.34 – (а) Удвоенное значение коэрцитивного поля и (б) полуширины пика магнитосопротивления для пленок CFA толщиной 100 нм в зависимости от температуры роста. «РА» и «РЕ» - значения для продольного и поперечного магнитосопротивлений, соответственно.

Наблюдаемое поведение в виде немонотонной зависимости от температуры на Рисунке 5.33 хорошо соответствует зависимости длины корреляции (Рисунок 5.31б) и зависимости коэрцитивного поля (Рисунок 5.34а) также от температуры роста. Можно предположить, что в диапазоне температур роста пленки вблизи $T_g = 150-350$ °C происходят значительные фазовые превращения с ростом другой фазы, приводящие к появлению новой упорядоченной фазы с увеличением температур роста до $T_g = 400-500$ °C. Эти результаты показывают, что фазовые превращения в пленке CFA в зависимости от температуры ее роста довольно сложны и могут привести к переходу от одноосной к двухосной (и наоборот) магнитной анизотропии.

Таким образом, пленки из сплава Co₂FeAl (CFA) были впервые выращены на Rплоскости сапфира с подслоем Мо (001) и без него. Рассмотрена эволюция поверхности пленок в зависимости от температуры роста. Определены температуры роста наиболее гладких пленок. Выявлена немонотонная зависимость морфологических и магнитных С свойств выращенных температуры роста. помощью пленок ОТ ИХ магнитотранспортных измерений, в пленках CFA на подложках с подслоем Мо с повышением температуры роста пленки обнаружен переход из одного состояния с низким H_c в другое состояние с низким H_c , сопровождающийся переходом через промежуточное высококоэрцитивное состояние. Для СFA, выращенных с подслоем Мо, температура роста, соответствующая максимальной H_c , составляет около 250 °C, а для пленок, выращенных без подслоя, максимальная H_c соответствует комнатной температуре или, возможно, даже ниже. Пленки CFA на R-плоскости сапфира, выращенные при температурах выше 300 °C, обладают выраженной двухосной магнитной анизотропией, с осями легкого намагничивания, ориентированными под $\pm 45^{\circ}$ к направлению базового среза сапфировой подложки, т.е. вдоль направления [110] CFA. Такое же направление осей легкого намагничивания было обнаружено в других исследованиях при выращивании наМgO (001) и GaAs (001). Для пленок CFA, выращенных на A-плоскости сапфира, характерна одноосная магнитная анизотропия пленок Fe, выращенных в этой плоскости, т.е. ось легкого намагничивания направлению [110] CFA. Ось трудного намагничивания направлена в направлении [100] CFA.

5.2.2.3. Магнитосопротивление пленок Co₂FeAl на А-плоскости сапфира

Выраженная одноосная магнитная анизотропия проявляется для пленок CFA, выращенных на А-плоскости сапфира, как при измерениях магнитосопротивления, так и при МСМ измерениях микроструктур, изготовленных из этих пленок [403]. Ориентация осей полностью соответствует характерному росту пленок железа на А-плоскости сапфира с подслоем Мо [169] и рассмотренным ранее пленкам CFS на А-плоскости сапфира, т.е. направление [1-11] CFA перпендикулярно [0001] оси сапфира и направление [100] лежат в плоскости пленки под углом 35° относительно направления [0001] сапфира. Как уже говорилось ранее, такой характер роста и особенно магнитная анизотропия пленок сплава Гейслера CFA, выращенных на А-плоскости сапфира, отличаются от результатов других исследований [271, 398].

Исследование сопротивления пленок CFA в магнитном поле, лежащем в плоскости пленки и направленном параллельно (перпендикулярно или под углом) к продольной оси мостика, дает характерные для анизотропного магнитосопротивления магнитополевые зависимости сопротивлений для пленок CFA, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем W (110). По результатам измерения кривых магнитосопротивления была построена угловая зависимость *H*_c (Рисунок 5.35а).

CFA, Экспериментальное магнитосопротивления исследование пленок выращенных на А-плоскости сапфира с эпитаксиальным подслоем W, показали, что имеет место четко выраженная одноосная ростовая анизотропия (Рисунок 5.35а). Ориентация осей полностью соответствует характерной ориентации для роста пленок железа на поверхности А-сапфира с подслоем Мо [169], т.е. направление [1-11] Co₂FeAl направлено перпендикулярно [0001] сапфира. Кроме того, для пленок Fe на А-плоскости сапфира с подслоем Мо характерна эпитаксия Fe (110) с направлением [100], лежащем в плоскости пленки и направленном под углом около 35° относительно направления [0001] сапфира. Ранее уже отмечалось, что CFA имеет удвоенный параметр решетки по сравнению с Fe. Как видно из Рисунка 5.35а, для H_c полученных пленок имеется только одно выделенное направление, т.е. имеет место одноосная магнитная анизотропия. Причем, это выделенное направление совпадает с направлением [1-10] для подслоя W, однозначно задающего параллельное ему направление роста для Fe [1-10], а с учетом подобия решеток CFA и Fe, и для пленки CFA должно быть то же самое однозначно определяемое кристаллографическое направление роста. т.е. направление [111] Co₂FeAl перпендикулярно направлению [0001] сапфира. Таким образом, направление [100] находится в плоскости пленки под углом 35° относительно направления [0001] сапфира. Для CFA ось легкого намагничивания, что соответствует направлению [1-10] CFA, направлена под углом ~35° к направлению базового среза подложки. Ось трудного намагничивания направлена при этом по направлению [001] CFA. Как это было установлено ранее [285] для CFA, ось легкого намагничивания соответствует именно направлению [110]. Такая однозначная магнитная анизотропия пленок CFA должна свидетельствовать и об их хорошем и однозначном кристаллографическом сопряжении с подслоем W и А-плоскостью сапфировой подложки. Обнаруженный характер магнитной анизотропии для пленок сплавов Гейслера, выращенных на А-плоскости сапфира, существенно отличается от результатов других исследований [285; 398] и соответствует ранее рассмотренному для Co₂FeSi на А-плоскости сапфировой подложки с подслоем Мо. Многоосной анизотропии в плоскости пленки, как и для Co₂FeSi, не наблюдается. Поэтому использование подслоя тугоплавкого металла для улучшения однородности свойств в плоскости пленки сплава CFA (110) верно.

Кроме того, для отдельных пленок CFA обнаружена инверсная зависимость поперечного и продольного магнитосопротивлений, что может свидетельствовать о

реализации в таких пленках состояния половинного металла [277]. Для другой части пленок инверсная зависимость магнитосопротивления не наблюдается.



Рисунок 5.35 – Зависимости (а) Нс и (б) АМС мостика от угла между направлением магнитного поля, лежащего в плоскости образца, и направлением тока в пленке: 1 - АМС отрицательно, 2 - АМС положительно.

Для двух различных пленок с нормальной и инверсной зависимостями магнитосопротивления были построены зависимости AMC от угла φ между направлением тока и магнитного поля H = 5000 Э. Для кривой *1* величина AMC отрицательна и составляет 0,13 % при комнатной температуре, как видно из Рисунка 5.356. Это вполне соответствует результатам других работ как для CFA [239], так и для иных кобальтсодержащих сплавов Гейслера [404-406].

Для сплавов Гейслера на основе кобальта, общий спиновый момент таких соединений в соответствии с первопринципными расчетами электронной структуры в основном подчиняется правилу Слетера–Полинга с полным числом валентных электронов N_v . Были проанализированы знак и величина АМС-эффекта для эпитаксиальных пленок сплавов Co₂MnZ и Co₂FeZ в зависимости от N_v [239]. Было показано, что когда N_v находится в интервале 28,2 и 30,3, знак АМС- эффекта является отрицательным, в случае, когда N_v становится меньше 28,2 или больше 30,3 знак АМС-эффекта становится положительным. $N_v = 29$. для сплава CFA что попадает в данный интервал. Отрицательный АМС-эффект величиной около 0,1 % при температуре 300 К был обнаружен для эпитаксиальных пленок CFA, выращенных на подложках MgO (001). Для пленок CFA в данном случае также наблюдается отрицательная, сравнимая с результатами других, работ величина АМС. Для другой части выращенных в

аналогичных условиях пленок CFA AMC имеет положительное значение, что является не вполне понятным. Однако, в работе [407] были исследованы изменения АМС эпитаксиальных тонких пленок Co_x(Mn_{0.44}Ga_{0.56})[100] в зависимости от направления тока к оси кристалла и от содержания Со_х. Было найдено, что знак АМС менялся в соответствии с направлением тока. Для *I*||Co₂MnGa [100] он был положительным, а для *I*||Co₂MnGa [110] - отрицательным. Величины АМС для обоих случаев были максимальными при значении x = 50 ат. %. Результаты расчетов, основанных на теории s-d-рассеяния, с информацией о плотности состояний, полученной из первопринципных расчетов, соответствовали экспериментальным данным. Таким образом, результаты работы показали, что изменения знака и амплитуды AMC пленок Co₂MnGa можно объяснить зависящим от направления тока к кристаллографическим осям кристалла s-dрассеянием. Кроме того, на получение высококачественной структуры половинного металла могут оказывать влияние случайные факторы, такие как искажения параметров решетки, напряжения в ней и различные структурные дефекты, которые могут привести к потере свойств половинного металла. Так, в работе [408] теоретически было показано, что как искажения решетки, так и дефекты, такие как дефицит атомов Со, могут приводить к переходу от половинного металла к состоянию обычного металла для четверных кобальтсодержащих сплавов. Также известно, что при гетероэпитаксиальном росте пленок могут проявляться как тетрагональные искажения кристаллической решетки в растущей пленке, (что может приводить к значительным искажениям зонной структуры [409]), так и выявляемые косвенными методами неоднородности свойств пленок, например, магнитные свойства, для кристаллографически равнозначных направлений [410]. Искажения в растущей пленке могут вызвать значительные напряжения, которые также могут повлиять на состояние половинного металла. Первопринципные расчеты показывают, что сплав Fe₂CoAl, который изначально не является половинным металлом, при приложении внешнего давления может перейти в состояние половинного металла [411].

5.2.3. Пленки Fe₂CoAl

5.2.3.1. Морфология поверхности пленок Fe₂CoAl на R-плоскости сапфира

На Рисунках 5.36а-е и 5.37а-е показаны типичные АСМ изображения поверхности пленок Co₂FeAl (FCA), выращенных при различных температурах на R-плоскости сапфира без подслоя и с подслоем W (001). Х-ось скана АСМ была параллельна БС подложки [412]. Там же показаны их двумерные АКФ, из которых вычислялись значения среднеквадратичной шероховатости (корень ИЗ дисперсии) И максимальная (минимальная) корреляционная длина, численно характеризующие морфологию поверхности выращенных пленок.



Рисунок 5.36 – АСМ- изображения пленок FCA, выращенных на R-плоскости сапфира, и их двумерные АКФ. Температуры роста: (а) 20, (б) 200, (в) 270, (г) 420 и (д) 550 °C.

(e) - профиль поверхности и АКФ для R-плоскости сапфировой подложки.



Рисунок 5.37 – АСМ- изображения пленок FCA, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем W (001), и их двумерные АКФ. Температуры роста: (а) 20, (б) 130, (в) 270, (г) 480 и (д) 620 °C. (е) - профиль поверхности и АКФ для R-плоскости сапфировой подложки.

Величина шероховатости W выращенной пленки FCA в зависимости от температуры роста пленки представлена на Рисунке 5.38а. Сначала W постепенно увеличивается с 0,3 до 0,4 нм при $T_g = 20$ °C до примерно 1 нм при $T_g = 420$ °C, а при дальнейшем увеличении шероховатость резко увеличивается до значений более 10 нм при $T_g = 550$ °C для пленок, выращенных на сапфировой подложке. W пленок, выращенных с использованием подслоя W (001), имеет четко выраженный минимум (W = 0,2 нм) при температуре роста пленки около 270 °C и также резко возрастает при $T_g > 400$ °C. Следует отметить, что аналогичные результаты по морфологии поверхности были получены ранее для пленок железа, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем Мо (001). В этом случае минимум W также наблюдался в том же

температурном диапазоне, чуть менее 300 °C [303]. АКФ на этих рисунках имеют основной пик в центре, характеризующий размер кристаллитов пленки, а также демонстрируют некоторую структуру вне основного пика с определенной симметрией. В большинстве АКФ основной пик вытянут в направлении примерно под 45° относительно БС сапфировой подложки.

Это направление близко к направлению террас на сапфировой подложке (Рисунки 5.36е и 5.37е). Такая морфологическая структура подложки может влиять на появление оси легкого намагничивания, которая может и не быть параллельна (или перпендикулярна) БС подложки. Для пленок, выращенных без подслоя тугоплавкого металла при низких (20 °C) и при высоких температурах роста (550 °C), АКФ обладают симметрией второго порядка относительно этой оси. Однако в промежуточном температурном диапазоне порядок их симметрии увеличивается и близок к четвертому. Для пленок, выращенных с подслоем W (001), такое поведение не наблюдалось, и АКФ везде имеют симметрию, близкую ко второму порядку.



Рисунок 5.38 – (а) Шероховатость (W) поверхности пленки и (б) корреляционная длина (L_c) на поверхности пленки FCA от температурой роста. (а): темные кружки - пленки, выращенные с подслоем W (001). (б): светлые ромбы и кружки показывают максимальное и минимальное значения корреляционной длины для пленок, выращенных на R-плоскости сапфира; темные ромбы и круги – для пленок, выращенных с подслоем W (001).

При низких температурах роста корреляционные длины *L_c* (Рисунок 5.38б), полученные из АКФ (Рисунки 5.36 и 5.37) для обоих типов образцов сначала

увеличивается с температурой роста, затем уменьшается до наименьших значений при T_g ~300 °C, а затем снова увеличивается. Такая немонотонная зависимость, как будет магнитосопротивления, далее из исследований характеризует фазовые видно превращения в пленках в зависимости от температуры роста. Изменения соотношения максимальной И минимальной корреляционных длин, показывающие степень асимметрии основного пика АКФ, слабо зависят от температуры роста пленки. Только для образцов без подслоя W (001) наблюдается сближение их значений в температурном диапазоне $T_g = 250-450$ °C. Такое поведение этого соотношения, наряду с наблюдаемой симметрией АКФ вне основного пика, может быть объяснено влиянием морфологии поверхности подложки.

5.2.3.2. Магнитосопротивление пленок Fe₂CoAl на R-плоскости сапфира

Исследование сопротивления пленок от внешнего магнитного поля, лежащего в плоскости пленки и направленного параллельно или перпендикулярно току в мостике FCA (продольное и поперечное магнитосопротивление, соответственно), также показывает зависимость магнитных свойств пленок от температуры их роста. Типичные зависимости сопротивления от внешнего магнитного поля для пленок FCA, выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем W (001), представлены на Рисунке 5.39а-в для различных температур роста Tg. Форма зависимостей характерна для анизотропного магнитосопротивления - изменение сопротивления (*ДR*) в области полей перемагничивания в виде минимумов для продольного и максимумов для поперечного магнитосопротивлений. Магнитосопротивление пленок FCA, выращенных на Rплоскости сапфира с подслоем W показывает, что при низкой температуре роста (20 °C) кривые магнитосопротивлений узкие, значение H_c невелико, насыщение легко достигается в полях порядка 500 Э, и происходит улучшение параметров с ростом температуры (Рисунок 5.39а) Однако небольшое повышение температуры роста (Рисунок 5.39б) до 70-130 °С приводит к резкому изменению формы измеренных зависимостей. Пики магнитосопротивления становятся широкими, коэрцитивное поле увеличивается, а магнитосопротивление не насыщается в полях до 1000 Э. При дальнейшем повышении температуры роста до 200-270 °С (Рисунок 5.39в), поля насыщения и *H*_c снова уменьшаются до наименьших значений *H*_c < 10 Э. Изменения, наблюдаемые в коэрцитивных полях для продольного магнитосопротивления (ΔR_{long}),

становятся намного больше, чем для поперечного магнитосопротивления (ΔR_{tran}). Это указывает на появление одноосной магнитной анизотропии таких пленок при этой температуре роста с осью легкого намагничивания, направленной вдоль мостика и параллельной БС, если $T_g \sim 300$ °C. При дальнейшем повышении температуры роста коэрцитивное поле H_c снова увеличивается, пики магнитосопротивления расширяются, и магнитосопротивление не достигает насыщения в полях до 1000 Э.



Рисунок 5.39 – Типичные зависимости продольного (пунктирная линия) и поперечного (сплошная линия) магнитосопротивлений мостика FCA на R-плоскости сапфира с подслоем W (001). Пленки выращены при температурах *T_g*: (a) 20, (б) 70 и (в) 270 °C.

На основе результатов измерений магнитосопротивления были построены зависимости удвоенных величин коэрцитивных полей $2H_c$ и полной ширины пика магнитосопротивления на половине высоты ΔH_c как функции температуры роста пленки (Рисунок 5.40а,б). Пленки, выращенные при температуре 20 °C, имеют небольшие значения H_c и ΔH_c . При повышении температуры выращивания до 70-150 °C оба значения резко увеличиваются почти на порядок. При дальнейшем повышении температуры роста пленки до 300 °C значения H_c и ΔH_c достигают минимального значения, а сопротивление пленки достигает насыщения в полях около 100 Э. Температура 270 °C соответствует минимальным значениям шероховатости (Рисунок 5.38а) и длины корреляции (Рисунок 5.38б), при использовании подслоя W (001) для выращивания пленок; аналогичные минимумы наблюдаются в зависимости H_c и ΔH_c (Рисунок 5.40а,б). При повышенных температурах роста пленки значения H_c и ΔH_c снова увеличиваются. Для пленок, выращенных на R-плоскости сапфира без подслоя W (001), были обнаружены зависимости, аналогичные представленным на Рисунках 5.40а и 5.406.



Рисунок 5.40 – Зависимости (а) - удвоенного значения коэрцитивной силы и (б) ширины пика магнитосопротивления на половине высоты в продольном (белые круги) и поперечном (красные круги) направлениях от температуры роста пленок FCA на Rплоскости сапфира с подслоем W (001).

Следует отметить, что, несмотря на достаточно близкие значения H_c , полученные для продольного и поперечного магнитосопротивлений, изменения абсолютных значений магнитосопротивлений (ΔR) для таких пленок в коэрцитивном поле могут сильно различаться. Это указывает на неравенство двух взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений.

Величина изменения продольного магнитосопротивления (ΔR_{long}) для мостиков, выращенных при температуре приблизительно 250-400 °C и ориентированных вдоль БС, во много раз превышает значение поперечного магнитосопротивления (ΔR_{tran}) при коэрцитивном поле H_c , хотя значения H_c для них могут отличаться лишь незначительно.

Чтобы продемонстрировать эффект магнитной анизотропии, зависимость отношения этих амплитуд $R_{tran}/|R_{long}|$ от температуры роста пленки в полях H_c изображена на Рисунке 5.41. Как видно из этого рисунка, это соотношение при температурах роста 70-170 °C для обоих типов образцов отличается от единицы не более чем в несколько раз,
что указывает на приблизительную эквивалентность взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений. При температуре роста около 300 °С ЭТО соотношение становится минимальным. В качестве примера, для пленок, выращенных подслоем W (001), это соотношение равно 1:23, что доказывает появление значительной магнитной анизотропии, демонстрирующей различие магнитных свойств по отношению к двум взаимно перпендикулярным кристаллографическим направлениям. Отжиг таких пленок при температурах до 600 °С приводит к усилению одноосной магнитной анизотропии, a соотношение между поперечным продольным И магнитосопротивлениями ΔR продолжает снижаться.



Рисунок 5.41 – Отношение изменений поперечного и продольного магнитосопротивлений в коэрцитивном поле *H*_c в зависимости от температуры роста пленки. Светлые круги - для пленок, выращенных с подслоем W (001), красные круги - без подслоя.

При еще более высокой температуре роста пленки $T_g > 400$ °C эффект такой одноосной анизотропии ослабевает. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что наблюдается как одноосная, так и двухосная магнитная анизотропия в зависимости от условий выращивания пленки. Для пленок, выращенных с подслоем W (001) в оптимальных условиях при $T_g = 270$ °C, ось легкого намагничивания направлена вдоль БС. Отжиг пленки при температуре 600 °C в течение 4 часов приводит к усилению наблюдаемого эффекта анизотропии, который проявляется в практически полном исчезновении каких-либо изменений экспериментально измеренного поперечного магнитосопротивления $\Delta R_{tran} \approx 0$ в коэрцитивном поле.

Полученные результаты показывают, что фазовые превращения в пленках FCA в зависимости от температуры роста являются довольно сложными, и наблюдается переход от одноосной к двухосной (и наоборот) магнитной анизотропии. Наблюдаемое поведение в виде немонотонной зависимости на Рисунке 5.41 хорошо соответствует поведению для длины корреляции на Рисунке 5.386. Можно предположить, что в диапазоне температур роста около $T_g = 70-130$ °C, происходит фазовое превращение от

роста некоторой неупорядоченной фазы к появлению более упорядоченной фазы с повышением температуры роста до $T_g = 270-370$ °C. При дальнейшем повышении температуры роста пленки упорядоченная фаза медленно разрушается, и появляется двухосная магнитная анизотропия.

Сравнение морфологических и магнитных свойств пленок в условиях их выращивания на R-плоскости сапфира с подслоем W (001) и без него показывает, что в целом пленки демонстрируют близкие зависимости, несколько отличающиеся в деталях. В то же время пленки, выращенные на R-плоскости сапфира с подслоем W (001) в оптимальных условиях, демонстрируют более высокое качество.

Таким образом, пленки Fe₂CoAl были впервые выращены на R-плоскости сапфира с подслоем W и без него и показали близкие зависимости свойств. Пленки, выращенные на подслое W, продемонстрировали более высокое качество при оптимальных условиях роста. Обнаружены немонотонные температурные зависимости морфологических и магнитных свойств. При низких температурах роста $T_g < 50$ °C, пленки имеют W = 0,3-0,6 нм, L_c = 40-70 нм и близкую к двухосной анизотропию с $H_c \approx 30$ Э и $\Delta H_c \approx 100$ Э. При температуре роста $50 < T_g < 170$ °C, наблюдалось быстрое увеличение почти на порядок H_c и ΔH_c до 250 Э и около 600 Э, соответственно. Это вызвано, как предполагается, ростом неупорядоченной фазы, в которой была представлена двухосная магнитная анизотропия и легкие оси намагничивания были параллельны/перпендикулярны БС. *W* = 0,3-0,7 нм и $L_c = 65-100$ нм. При температурах роста 170-400°С появилась более упорядоченная фаза. Вначале этого температурного диапазона магнитная анизотропия стала одноосной, при этом легкая ось намагничивания образовывала угол 45° к БС подложки. При оптимальных температурах роста $T_g \approx 300$ °C, одноосное состояние сохранилось, но легкая ось намагничивания стала параллельна БС подложки; *H*_c и *ΔH*_c резко уменьшились до значений 10 Э для пленок, выращенных на подслое вольфрама. W и L_c достигли минимальных значений 0,2 нм и 30-60 нм, соответственно. Дальнейшее повышение T_g > 400 °C привело к постепенной деградации упорядоченной фазы с увеличением W, L_c, H_c и ΔH_c. Появилась двухосная магнитная анизотропия. Отжиг при температурах 400-600 °C пленок, выращенных в оптимальных условиях, улучшил их магнитные свойства - H_c , ΔH_c и $(\Delta R_{tran})/|(\Delta R_{long})|$ стал меньше. Отжиг при более высокой температуре привел к разрушению упорядоченной фазы и появлению двухосной магнитной анизотропии.

В результате проведенных исследований было исследовано влияние температуры роста на магнитосопротивление пленок различных сплавов Гейслера: CFS, CCS, CFA, FCA. Во всех случаях в некотором температурном диапазоне имеется минимум зависимостей H_c и ΔH_c . Причем в минимуме пленки CFS, CCS и частично CFA показывают инверсное AMC, что соответствует упорядоченной структуре L2₁. Аналогичные зависимости с минимумом H_c и ΔH_c найдены и для сплава FCA, который не являются половинным металлом, а также для сплава Co₂NiSi, который хотя и является половинным металлом, однако не проявляет инверсности AMC из-за полного числа валентных электронов в нем равном 32, но в минимуме H_c РД исследования подтверждают структуру L2₁. Таким образом, универсальность зависимостей H_c и ΔH_c показателем достижения упорядоченность структуры в их минимуме может служить показателем достижения упорядоченности структуры в сплавах Гейслера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящей работы с использованием комплексных исследований проводимости, поверхности выращиваемых структуры объема И пленок с необходимыми свойствами, главным образом на подложках из монокристаллического сапфира методом ИЛО, удалось установить основные закономерности получения ЭП тугоплавких, ферромагнитных и половинных металлов. Выявленные особенности получения контролируемого эпитаксиальных пленочных структур позволяют обеспечить необходимые свойства пленок и наноструктур, требуемые для их применения. Показано существенное влияние границ раздела в ЭП. Методом субтрактивной литографии изготовлены наноструктуры, проявляющие баллистические свойства. Ряд обнаруженных эффектов наблюдался впервые.

В дальнейшем полученные закономерности по контролируемому получению эпитаксиальных пленок тугоплавких, ферромагнитных и половинных металлов можно будет расширить для получения указанных пленок помимо R-, A- и C-плоскостей сапфира на подложки MgO, т.к. свойства многих материалов с кубической решеткой, выращенных на сапфировых подложках аналогичны выращенным на поверхности MgO. В свою очередь буферные слои MgO могут сделать возможным применять и широко используемые в микроэлектронике подложки, например Si и GaAs.

Рассмотренные пленочные материалы позволяют проводить взаимный эпитаксиальный рост. Комбинируя их можно создавать и исследовать новые эпитаксиальные метаматериалы и структуры.

По результатам работы можно сделать основные выводы:

1. Выявленные закономерности импульсного лазерного осаждения в сверхвысоком вакууме на R-плоскости монокристаллического сапфира позволили вырастить высококачественные ЭП из Мо и Nb с ОЦК (001) кристаллической структурой, малой шероховатостью 0,2-0,4 нм внешней поверхности и рекордно большими остаточными ДСП электронов. Впервые показано влияние скорости роста эпитаксиальных пленок Nb на R-плоскости сапфира на ДСП электронов. Зависимость при T=750 °C имеет максимум при скоростях роста 3-6 нм/мин. Впервые обнаружена прямая корреляция между ДСП и наклоном направления роста от нормали к поверхности сапфира, чем больше наклон, тем больше ДСП. В максимуме ДСП форма РД пиков (002) и (011) имеет вид, близкий к распределению Гаусса, при меньших ДСП форма таких пиков описывается суммой минимум 2-х распределений Гаусса.

2. Впервые исследована эпитаксиальная система Nb-Mo. Показано, что, для высококачественных гетероэпитаксиальных двухслойных пленок Nb-Mo, ДСП и температура сверхпроводящего перехода не зависят от порядка чередования эпитаксиальных слоев Мо и Nb как следствие взаимной эпитаксии с одинаковым качеством строения в объеме и на границах раздела пленок. Показано, что влияние внутренней границы раздела Nb-Mo существенно. Это приводит к «правильной» размерной зависимости удельного сопротивления гетероэпитаксиальных пленок от толщины индивидуального слоя, а не от общей толщины пленки. Впервые показано, что в трехслойных гетероэпитаксиальных пленках Mo/Nb/Mo наблюдается сильная осцилляционная зависимость с глубиной модуляции до 100 % удельного сопротивления пленок в зависимости от толщины промежуточного слоя Nb с периодом в один монослой как следствие влияния встроенного потенциала на внутренней границе раздела.

3. Обнаружена корреляция между проводимостью и средней амплитудой шероховатости внешней поверхности ЭП Мо, а также двухслойных ЭП Мо-Nb. Показано, что найденные зависимости проводимости ЭП от шероховатости являются более слабыми, чем это следует из теоретических моделей. Использована модель, учитывающая ограничения углов подлета электронов, хорошо описывающая размерные зависимости от толщины высококачественных ЭП Мо, которая показывает необходимость учета квантовых поправок в проводимость таких пленок при толщинах, значительно превышающих фермиевскую длину волны электрона. Объемная длина свободного пробега электронов в полученных пленках превышает 100 мкм.

4. В сверхтонких пленках Мо толщиной 1-1,6 нм, выращенных на поверхности сапфира при 550 °C, обнаружено формирование островков по механизму CK, которое происходит уже после прерывания процесса осаждения. При толщинах больше или меньше указанного диапазона островков не обнаружено. Показано, что формирование куполообразных островков может происходить не полностью при критических толщинах 1,6 нм.

5. Показано проявление баллистических эффектов в электронном транспорте эпитаксиальных крестообразных наноструктур из Mo, Mo-Nb, в которых при понижении температуры изгибное сопротивление меняет знак. Показано, что дифференциальные сопротивления в S(Nb)-N(Mo)-S(Nb) структурах с нормальной областью из высококачественного эпитаксиального Mo с большими ДСП, имеют тот же вид, что и аналогичные структуры с двумерным электронным газом высокой подвижности полупроводниковых гетероструктур. В полуэпитаксиальных крестообразных баллистических наноструктурах Mo/Nb наблюдается сильное влияние ДСП, приводящее к нелинейным зависимостям ВАХ. Продемонстрирована поперечная фокусировка электронов в магнитном поле для эпитаксиальной Мо наноструктуры. Получены эпитаксиальные наноструктуры из W (001), последовательной эпитаксией MgO и W на поверхности GaAs методом ИЛО, в которых ДСП электронов достигала 760 нм и превышала толщину пленки на порядок и ширину почти в два раза. Для них при охлаждении образцов в крестообразных наноструктурах зафиксирован баллистический перенос электронов. Проведенное моделирование показало, что баллистические эффекты в наноструктурах такого типа могут быть значительными при комнатной температуре, когда их ширина приближается к 10 нм, а соотношение ширины к толщине приближается к единице.

6. Рассмотрены закономерности получения методом ИЛО на сапфире высококачественных ЭП ферромагнитных металлов Ni и Fe с минимальной шероховатостью поверхности и большими ДСП электронов, в том числе рекордными на порядок превышающими толщину пленок. Обнаружена обратная корреляция зависимостей остаточной ДСП, шероховатости и коэрцитивной силы от температуры получения пленок Fe (001), выращенных на R-плоскости сапфира с подслоем Mo,. Определены размеры и ориентация наноструктур из Fe (001) и (011), находящиеся в однодоменном состоянии.

7. Определены особенности получения островковых пленок Fe с контролируемым размером островков. Впервые найдено, что зависимость номинальной перколяционной толщины и среднего размера островков ОП Fe от частоты повторения импульсов для высокой температуры роста имеет максимум, что радикально отличается от зависимостей при меньших температурах.

8. Рассмотрены нелокальные токовые эффекты в структурах на основе ЭП ферроматнитных металлов: переключение направленности намагниченности в квадратных эпитаксиальных структурах Fe (001) спин-поляризованным током; гигантский изгибный магниторезистивный эффект в крестообразной эпитаксиальной Ni наноструктуре; зависимость знака дифференциального сопротивления для крестообразной структуры Ni/NiO/Fe от протекающего тока; обменный сдвиг в двухслойных пленках Ni/NiO.

9. Найдено плато устойчивого роста при синтезе пленок Fe₃O₄. Впервые обнаружено, что на R-плоскости сапфира в многослойных пленках MgO/Fe/MgO/Fe₃O₄ происходит посте-

пенный наклон выращенных слоев. Показана существенность обменного взаимодействия в системе Fe/Fe₃O₄.

10. Установлены закономерности устойчивого получения инверсии анизотропного магнитосопротивления для пленок сплавов Гейслера со структурой L2₁ и инверсным AMC, в том числе: на неориентированных стеклянных подложках растут текстурированные пленки с единственной ориентацией (011); впервые для пленок сплавов Гейслера на Аплоскости сапфира получена одноосная магнитная анизотропия в плоскости пленки; показана корреляция упорядоченной структуры сплавов Гейслера CFS, CFA, CCS и CNS, подтверждаемой РД исследованиями или проявляющейся с инверсии AMC, и минимума на температурной зависимости H_c .

11. Показано расширение возможностей ACM литографии для создания структур не только на сверхтонких пленках Nb, но и на пленках бо̀льшей толщины с формированием оксидных масок и последующим электрохимическим травлением.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2D — Двумерный

3D — Трехмерный

АКФ — Автокорреляционная функция

- АМС Анизотропное магнитосопротивление
- АСМ Атомно-силовой микроскоп
- АФГ Антифазные границы
- АФМ Антиферромагнитный
- БМС Баллистическое магнитосопротивление
- БС Базовый срез
- ВАХ Вольт-амперная характеристика

ВВ — Вольмера-Вебера

ГМР — Гигантский магниторезистивный

ГМС — Гигантское магнитосопротивление

ГЦК — Гранецентрированный

ДБЭ — Дифракция быстрых электронов

ДСП — Длина свободного пробега

ИК — Инфракрасный

ИЛО — Импульсное лазерное осаждение

МДМ — Металл-диэлектрик-металл

МИМ — Металл-изолятор-металл

МЛЭ — Молекулярно-лучевая эпитаксия

МОМ — Металл-окисел-металл

МС — Монослой

МСМ — Магнитно-силовой микроскоп

ОЛН — Ось легкого намагничивания

ОП — Островковая пленка

ОСЧ — Особочистый

ОЦК — Объемноцентрированный

ПМФ — Полуметаллический ферромагнетик

ПП — Перколяционный переход

ПТ — Перколяционная толщина

ПУР — Плато устойчивого роста

ПФ — Половинный ферромагнетик

ПЭМ — Просвечивающий электронный микроскоп

РД — Рентгеновская дифракция

СК — Странского-Крастанова

СПФ — Спектр плотности флуктуаций

СТМ — Сканирующий туннельный микроскоп

СЭМ — Сканирующий электронный микроскоп

ТГц — Терагерцы

ТМС — Туннельное магнитосопротивление

ФвМ — Франка-ван дер Мерве

ФДФ — Ферромагнетик - диэлектрик - ферромагнетик

ФМ — Ферромагнитный

ШПВ — Ширина на полувысоте

ЭП — Эпитаксиальная пленка

 $CCS - Co_3Fe$

CFA — Co₂FeAl

CFS — Co₂FeSi CNS — Co₂NiSi

FCA — Fe₂CoA

S-N-S — Сверхпроводник - нормальный металл - сверхпроводник

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова, К. И. Тонкие пленки в микроэлектронике / Томск: ТУСУР. - 2007. - 94 с.

2. Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М., Советское радио. - 1977. - Т. 2. - 768 с.

3. Schumacher D., Surace Scattering Experiments with Conduction Electrons / Springer-Verlag, Berlin. - 1993. - 93 p.

4. Venables A., Spiller G.D.T., Hanbucken M., Nucleation and growth of thin films // Reports on Progress in Physics. - 1984. - V. 47. - P. 399-459.

5. Müller B., Nedelmann L.. Fischer B, Brune H., Kern K., Initial stages of Cu epitaxy on Ni(100): Postnucleation and a well-defined transition in critical island size // Physical Review B. - 1996. - V. 54. - № 24. - P. 17858-17865.

6. Michely T., Krug J., Islands, Mounds and Atoms / Springer-Verlag. - Berlin Heidelberg. - 2004. - 313 p.

7. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М., Введение в физику поверхности / М. Наука. - 2005. - 490 с.

8. Hannon J.B., Klünker C., Giesen M, Ibach H., Bartelt N.C., Hamilton J.C., Surface Self-Diffusion by Vacancy Motion: Island Ripening on Cu(001) // Physical Review Letters. - 1997.
- V. 79. - № 13. - P. 2506-2509.

9. Merve J.H. van der, Jesser W.A., The prediction and confirmation of critical epitaxial parameters // Journal of Applied Physics. - 1988. - V. 64. - № 10 - P. 4968-4974.

10. Gradman U., Magnetism in ultrathing transition metal films, in Handbook of Magnetic Materials / Vol.7, ed. by K.H.J. Buschow, Elsevier, North-Holland, Amsterdam. - 1993. - P. 1-93.

11. Авров Д.Д., Александрова О.А., Лебедев А.О., Мараева Е.В., Технология материалов микроэлектроники: эпитаксиальный рост / СПб. - Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». - 2022. - 200 с.

12. Thurmer K., Koch R., Weber M., Reider K.H., Dynamic Evolution of Pyramid Structures during Growth of Epitaxial Fe(001) Films // Physical Review Letters. - 1995. - V. 75. - № 10. - P. 1767-1770.

13. Ehrlich G., Hudda F.G., Atomic View of Surface Self Diffusion: Tungsten on Tungsten // Journal of Chemical Physics. - 1966. - V. - 44. - № 3. - P. 1039-1049.

14. Schwoebel R.L., Shipsey E.J., Step Motion on Crystal Surfaces // Journal of Applied Physics. - 1966. -.V. 37. - № 10, P. 3682-3686.

15. Villian J., Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption // Journal of Physics I. - 1991. - V. 1. - №1. - P. 19-42.

16. Markov I., Method for evaluation of the Ehrlich-Schwoebel barrier to interlayer transport in metal homoepitaxy // Physical Review B. - 1996. - V. 54. - № 24. P. 17930-17937.

17. Markov I., Kinetics of surfactant-mediated epitaxial growth // Physical Review B. - 1994. - V. 50. - № 15. - P. 11271-11274.

18. Smilauer P., Harris S., Determination of step-edge barriers to interlayer transport from surface morphology during the initial stages of homoepitaxial growth // Physical Review B. - 1995. - V. 51. - № 20. P. 14898-14801.

19. Kunkel R., Poelsema B., Verheij L.K., Comsa G., Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates // Physical Review Letters. - 1990. - V. 65. - № 6. - P. 733-736.

20. Elkinani I., Villain J., Growth roughness and instabilities due to the Schwoebel effect: a one-dimensional model // Journal of Physics I. - 1994. - V. 4. - № 6. - P. 949-973.

21. Merwe J.H. van der, Analytical selection of ideal epitaxial configurations and some speculations on the occurrence of epitaxy II. Epitaxy of (111) f.c.c. overlayers on (110) b.c.c. substrates // Philosophical Magazine A. - 1982. - V. 45. - N_{0} 1. - P. 145-157.

22. Bruce L.A., Jaeger H., Geometric factors in f.c.c. and b.c.c. metal-on-metal epitaxy III. The alignments of (111) f.c.c.-(110) b.c.c. epitaxed metal pairs // Philosophical Magazine A. - 1978. - V. 38. - №2. - P. 223-240.

23. Nix W.D., Mechanical properties of thin films // Metallurgical Transactions A. - 1989. - V. 20. - P. 2217-2245.

24. Tricker D.M., Stobbs W.M., Interface structure and overgrowth orientation for niobium and molybdenum films on sapphire substrates, II. R-plane substrates // Philosophical Magazine. - 1995. - V. A71. - № 5. - P. 1051-1067.

25. Zahl P., Kury P., Hoegen M.H.-von, Interplay of surface morphology, strain relief, and surface stress during surfactant mediated epitaxy of Ge on Si // Applied Physics A. - 1999. - V. 69. - № 5. - P. 481-488.

26. Schmidt Th., Bauer E., Interfactant-mediated quasi-Frank–van der Merwe growth of Pb on Si(111) // Physical Review B. - 2000. - V. 62. - № 23. - P. 15815-15825.

27. Sopanen M., Lipsanen H., Ahopelto J., Self-organized InP islands on (100) GaAs by Metallorganic vapor phase epitaxy // Applied Physics Letters. - 1995. - V. 67. - № 25. - P. 3768-3770.

28. Solomon G.S., Trezza J.A., Harris J.S. Jr., Effects of monolayer coverage, flux ratio, and growth rate on the island density of InAs Islands on GaAs // Applied Physics Letters. -1995. - V. 66. - N_{2} 23. - P. 3161-3163.

29. Stroscio J.A., Pierce D.T., Dragoset R.A., Homoepitaxial Growth of Iron and a Real Space View of Reflection-High-Energy-Electron Diffraction // Physical Review Letters. - 1993. - V. 70. - № 23. - P. 3615-3618.

30. Tersoff J., Tromp R.M., Shape Transition in Growth of Strained Islands: Spontaneous Formation of Quantum Wires // Physical Review. - 1993. - V. 70(№18). - P. 2782-2785.

31. Tsui F., Wellman J., Uher C., Clarke R., Morphology Transition and Layer-by-Layer Growth of Rh(111) // Physical Review Letters. - 1996. - V. 76. - № 17. - P. 3164-3167.

32. Singer K.E., Rutter P., Peaker A.R., Wright A.C., Self-organizing growth of erbium arsenide quantum dots and wires in gallium arsenide by molecular beam epitaxy // Applied Physics Letters. - 1994. - V. 64. - № 6. - P. 707-709.

33. Grundman M., Christen J., Ledentsov N.N., Bohler J., Bimberg D., Ruvimov S.S., Werner P., Richter U., Gosele U., Heydenreich J., Ustinov V.M., Egorov A.Yu., Zhukov A.E., Kop'ev P.S., Alferov Zh.I., Ultranarrow Luminescence Lines from Single Quantum Dots // Physical Review Letters. - 1995. - V. 74. - № 20. - P. 4043-4046.

34. Schelling C., Springholz G., Schaffler F., Kinetic Growth Instabilities on Vicinal Si(001) Surfaces // Physical Review Letters. - 1999. - V. 83. - № 5. - P. 995-998.

35. Hahn E., Schief H., Marsico V., Fricke A., Kern K., Orientational Instability of Vicinal Pt Surfaces Close to (111) // Physical Review Letters. - 1994. - V. 72. - № 21. - P. 3378-3381.

36. Cotta M.A., Hamm R.A., Staley T.W., Chu S.N.G., Harriot L.R, Panish M.B., Temkin H., Kinetic Surface Roughening in Molecular Beam Epitaxy of InP // Physical Review Letters. - 1993. - V. 70. - № 26. - P. 4106-4109.

37. Flynn C.P., Constraints on the Growth of Metallic Superlattices // Journal of Physics F: Metal Physics. - 1988. - V. 18. - P. L195-L200.

38. Bernasconi M., Tosatti E., Reconstruction, disordering and roughening of metal surfaces // Surface Science Reports. - 1993. - V. 17. -№ 7-8. - P. 363-422.

39. Lapujoulade J., The roughening of metal surfaces // Surface Science Reports. - 1994. - V. 20. - № 4. - P. 195-249.

40. Fruchart O., Jaren S., Rothman J., Growth modes of W and Mo thin epitaxial (110) films on (11-20) sapphire // Applied Surface Science. - 1998. - V. 135. - № 1. - P. 218-232.

41. Cheung J., Horwitz J, Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions // MRS Bulletin. - 1992. - V. 17. - № 2. - P. 30-36.

42. Lumney J.G., Pulsed laser deposition of metal and metal multilayer films // Applied Surface Science. - 1995. - V. 86. - № 1-4. - P. 79-85.

43. Magnfält D., Elofsson V., Abadias G., Helmersson U., Sarakinos K., Time-domain and energetic bombardment effects on the nucleation and coalescence of thin metal films on amorphous substrates // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2013. - V. 46. - № 21. - P. 215303.

44. Aiempanakit M., Helmersson U., Aijaz A., Larsson P., Magnusson R., Jensen J., Kubart T., Effect of peak power in reactive high power impulse magnetron sputtering of titanium dioxide // Surface and Coatings Technology. - 2011. - V. 205. - № 20. - P. 4828-4831.

45. Barato A.C., Hinrichsen H., Wolf D.E. // Rate equations and scaling in pulsed laser deposition, Physical Review E. - 2008. - V. 77. - № 4. - P. 041607.

46. Combe N., Jensen P., Changing thin-film growth by modulating the incident flux // Physical Review B. - 1998. - V. 57. - № 24. - P. 15553-15560.

47. Jensen P., Niemeyer B., The effect of a modulated flux on the growth of thin films // Surface Science Letters. - 1997. - V. 384. - № 1-3. P. L823-L827.

48. Bo Lü, Dynamics of the early stages in metal-on-insulator thin film deposition, Dissertation / University of Linköping. - Sweden, Linköping. - 2014.

49. Warrender J., Aziz M., Effect of deposition rate on morphology evolution of metal-oninsulator films grown by pulsed laser deposition // Physical Review B. - 2007. - V. 76. - N_{2} 4. - P. 045414.

50. Warrender J., Aziz M., Kinetic energy effects on morphology evolution during pulsed laser deposition of metal-on-insulator films // Physical Review B. - 2007. - V. 75. - № 8. - P. 085433.

51. Блатт Ф., Физика электронной проводимости в твердых телах / М. - Мир. - 1971. - 470 с.

52. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Черных А.В., Влияние квантового размерного эффекта для скользящих электронов на электронную проводимость металлических пленок // Письма в ЖЭТФ. - 1997. - Т. 66. - №11. - С. 693-699.

53. Петрашов В.Т., Экспериментальное исследование электронных интерференционных явлений в низкотемпературной проводимости металлов в магнитном поле, Диссертация ... доктора физико- математических наук / Черноголовка. - 1988.

54. Soffer S.B., Statistical Model for the Size Effect in Electrical Conduction // Journal of Applied Physics. - 1967. - V. 38. № 4. - P. 1710-1715.

55. Falkovsky L.A., Transport phenomena at metal surfaces // Advances in Physics. - 1983. - V. 32. - № 5. - P. 753-789.

56. Chopra K.L., Bobb L.C., Francombe M.N., Electrical Resistivity of Thin Single-Crystal Gold Films // Journal of Applied Physics. - 1963. - V. 34. - № 6. - P. 1699-1702.

57. Гайдуков Ю.П., Электронные свойства вискеров // Успехи Физических Наук. - 1984. - Т. 142. - С. 571-597.

58. Fischer G., Hoffman H., Oscillations of the electrical conductivity with film thickness in very thin platinum films // Solid State Communications. - 1980. - V. 35. - № 10. - P. 793-796.

59. Hensel G.C., Tung R.T., Poate J.M., Unterwald F.C., Specular Boundary Scattering and Electrical Transport in Single- Crystal Thin Films of $CoSi_2//$ Physical Review Letters. - 1985. - V. 54. - No 16. - P. 1840-1843.

60. Бухштаб Е.И., Квантовые эффекты в проводимости металлических пленок, Диссертация ... доктора физико-математических наук / Харьков. - 1986.

61. Огрин Ю.Ф., Луцкий В.Н., Елинсон М.И, О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Ві // Письма в ЖЭТФ. - 1966. - Т. 3. - № 3. - С. 114-118.

62. Комник Ю.Ф., Бухштаб Е.И., Обнаружение квантовых осцилляций проводимости в тонких пленках сурьмы // Письма в ЖЭТФ. 1967. - Т. 6. - № 3. - С. 536-540.

63. Fishman G., Calecki D., Surface-Induced Resistivity of Ultrathin Metallic Films: A Limit Law // Physical Review Letters. - 1989. - V. 62. - № 11. - P. 1302-1305.

64. Tesanovic Z., Jaric M.V., Maekawa S., Quantum Transport and Surface Scattering // Physical Review Letters.- 1986. - V 57. - № 21. - P. 2760-2763.

65. Trivedi N., Ashcroft N.W., Quantum size effects in transport properties of metallic films // Physical Review B. - 1988. - V. 38. - № 17. - P. 12298-12309.

66. Makarov N.M., Moroz A.V., Yampol'skii V.A., Classical and quantum size effects in electron conductivity of films with rough boundaries // Physical Review B. - 1995. - V. 52. - № 8. - P. 6087-6101.

67. Meyerovich A.E., Stepaniants A., Transport equation and diffusion in ultrathin channels and films // Physical Review B. - 1998. - V. 58. - № 19. - P. 13242-13263.

68. Sheng L., Xing D.Y., Wang Z.D., Transport theory in metallic films: Crossover from the classical to the quantum regime // Physical Review B. 1995. - V. 51. - № 11. - P. 7325-7328.

69. Palasantas G., Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model // Physical Review B. 1993. - V. 48. - № 19. - P. 14472-14478.

70. Palasantas G., Barnas J., Surface-roughness fractality effects in electrical conductivity of single metallic and semiconducting films // Physical Review B. - 1997. - V. 56. - № 12. - P. 7726-7731.

71. Mikhailov G.M., Low-dimensional single crystalline refractory metal structures: nanotechnology, characterization and electron transport properties // Physics of Low-Dimencional Structures. - 2002. - V. 1/2. - P. 1-36.

72. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б., Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках / М., Наука. - 1984. - 351 с.

73. Landauer R., Electrical resistance of disordered one-dimensional lattice // Philosophical Magazine. - 1970. - V. 21. - P. 863-867.

74. Buttiker M., Transmission, reflection and resistance of small conductors, in Electronic Properties of Multilayers and Low-Dimensional Semiconductor Structures // ed. by J.M. Chamberlain, L. Eaves and J.-C. Portal, Plenum Press. - New York. - 1990.

75. Takagaki Y., Gamo K., Nama S., Ishida S., Takaoka S., Murase K., Ishibashi K., Aoyagi Y., Nonlocal quantum transport in narrow multibranched electron wave guide of GaAs-AlGaAs // Solid State Communications. - 1988. - V. 68. - № 12. - P. 1051-1054.

76. Timp G., Baranger H.U., deVegvar P., Cunningham J.E., Hovard R.E, Behringer R., Propagation around Bend in a Multichannel Electron Waveguide // Physical Review Letters. - 1988. - V. 60. - № 20. - P. 2081-2084.

77. Hirayama Y., Saku T., Tarucha S., Horikoshi Y., Ballistic electron transport in macroscopic four-terminal square structures with high mobility // Applied Physics Letters.. - 1991. - V. 58. - № 23. - P.2672-2674.

78. TaruchaS., Saku T., Hirayama Y., Horikoshi Y., Bend resistance characteristics of macroscopic four-terminal device with high electron mobility // Physical Review B. - 1992. - V. 45. - № 23. - P. 13465-13468.

79. Timp G., Chang A.M., Mankiewich P., Behringer R.E., Cunningham J.E., Chang T.Y., Howard R.E., Quantum Transport in an Electron-Wave Guide // Physical Review Letters. - 1987. - V. 59. - № 6. - P. 732-735.

80. Михайлов Г.М., Черных А.В., Баллистические эффекты в вольт- амперных зависимостях монокристаллических наноструктур из вольфрама // Микроэлектроника. - 1998. - Т. 2. - С. 83-86.

81. Chopra H.D., Hua S.Z., Ballistic magnetoresistance over 3000% in Ni nanocontacts at room temperature // Physical Review B. - 2002. - V. 66. - № 2. - P. 020403R.

82. Гатиятов Р.Г., Магнитосопротивление и особенности электронного транспорта в никелевых наноконтактах Диссертация на соискание ученой степени кандидата ф.-м.- наук // Казань. - 2010.

83. Tagirov L.R., Vodopyanov B.P., Garipov B.M, Giant magnetoresistance in quantum magnetic contacts // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2003. - V. 258-259. P. 61-66.

84. Tatara G., Zhao Y.-W., Munoz M., Garcia N., Domain wall scattering explains 300 % ballistic magnetoconductance of nanocontacts // Physical Review Letters. - 1999. - V. 83. - № 10. - P. 2030-2033.

85. Dennis, C.L., Borges R.P., Buda L.D., Ebels U., Gregg J.F., Hehn M., Jouguelet E., Ounadjela K., Petej I., Prejbeanu I.L., Thornton M.J., The defining length scales of mesomagnetism: a review //Journal of Physics: Condensed Matter. - 2002. - V. 14. - № 49. P. R1175-R1262.

86. Bruno P., Geometrically constrained magnetic wall // Physical Review Letters. - 1999. - V. 83. - № 12. - P. 2425-2428.

87. Czerner M., Yavorsky B.Y., Mertig I., Magnetic order in geometrically constrained domain walls // Journal of Applied Physics. - 2008. - V. 103. - № 7. - P. 07F304.

88. Labaye Y., Berger L., Coey J.M.D., Domain walls in ferromagnetic nanoconstriction // Journal of Applied Physics. - 2002. - V. 91. - № 8. - P. 5341-5346.

89. Jubert P.-O., Allenspach R., Bischof A., Magnetic domain walls in constrained geometries // Physical Review B. - 2004. - V. 69. - № 22. P. 220410.

90. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела / М.: Наука. - 1978. - 791 с.

91. Hu C.M., Nitta J., Jensen A., Hansen J.B., Takayanagi H., Spin-polarized transport in a two-dimensional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts // Physical Review B. - 2001. - V. 63. - № 12. - P. 125333.

92. Koo H.C., Yi H., Ko J.-B., Chang J., Han S.-H., Jung D., Huh S.-G., Eom J., Electrical spin injection and detection in an InAs quantum well // Applied Physics Letters. - 2007. - V. 90. - № 2. - P. 022101.

93. Ченг Л. и Плог Л., Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры // М. - Мир. - 1989. - 582 с.

94. Haywood T.W., Ast D.G., Critical fields of multilayered films of Al and Ge // Physical Review B. 1978. - V. 18. - № 5. - P. 2225-2236.

95. Thaler B.J., Katterson J.B., Hilliard J.E., Enchanced Magnetization Density of a Compositionally Modulated CuNi Thin Film // Physical Review Letters. - 1978. - V. 41. - № 5. - P. 336-339.

96. Durbin S.M., Cunningham J.E., Mochel M.E., Flinn C.P., Nb-Ta metal superlattices, Journal of Physics F: Metal Physics. - 1981. - V. 11. - № 9. - P. L223-L226.

97. Durbin S.M., Cunningham J.E., Flinn C.P., Growth of single- crystal metal superlattices in chosen orientations // Journal of Physics F: Metal Physics. - 1982. - V. 12. - № 6. - P. L75-L78.

98. Гапонов С.В., Глускин Е.С., Гусев С.А., Лускин Б.М., Салащенко Н.Н., Зеркала для длинноволнового рентгеновского излучения // Письма в ЖТФ. 1980. - Т. 6. - № 26. - С. 1413-1415.

99. Гапонов С.В., Лускин Б.М., Салащенко Н.Н., Сверхрешетки на основе InSb- CdTe, InSb- PbTe, Bi- CdTe // Физики и Техника Полупроводников. 1988. - Т. 14. - № 8. - С. 1468-1472.

100. Кузьменко А.П., Динт Н., Кузько А.Е., Тан М.М., Вин Т.С., Колпаков А.И., Наноразмерная характеризация металлических магнетронных нанопленочных мультислоев из Сг, Сu, Al, Ni на ситалле // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2016. - Т. 19. - № 3. - С. 195-203.

101. Kools J.C.S., Pused Laser Deposition of Metals, in Pulsed Laser Deposition of Thin Films // eds. Crisey D.B. and Hubler G. K. - John Wiley & Sons Inc. - New York. - 1994. - 613 p.

102. Huang K.H., Blamire M.G., Somekh R.E., A resistometric study of Nb/Ta single- crystal superlattises // Vacuum. - 1990. - V. 41. - No 4-6. P. 1237-1240.

103. Gurvitch M., Resistivities and mean free paths in individual layers of metallic multilayered structure // Physical Review B. - 1986. - V. 34. - № 2. - P. 540-546.

104. Bezak V., Kedro M., Pevada A., Longitudinal electrical conductivity of heterogeneous double-layer metallic films // Thin Solid Films. - 1974. - V. 23. - № 3. - P. 305-313.

105. Dimmich R., Electrical conductance and temperature coefficient of resistivity of doublelayer films // Thin Solid Films. - 1988. - V. 158. - № 1. - P. 13-24.

106. Chen C.-X., On the theory of galvanomagnetic transport properties of continuous doubleand multiple-layer metallic thin films // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1989. - V. 1. - № 25. - P. 3919-3929.

107. Moraga L.A., Theory of electrical transport and scattering at a metal-metal interface // Journal of Physics: Condensed Matter. 1990. - V. 2(№16). - P. 3777-3795.

108. Scomski R., Enerich M., Coey J.M.D., Resistance and structure of metallic multilayers // Nanostructured Materials. - 1992. - V. 1. - № 4. - P. 337-345.

109. Муслимов А.Э., Управляемая перестройка поверхности кристаллических подложек для формирования эпитаксиальных наноструктур, Диссертация ... доктора физикоматематических наук / Москва. - 2018.

110. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, М., Энергоатомиздат. - 1991. - 1231 с.

111. Mayadas A.F., Laibovich R.B., Cuomo J.J., Electrical Characteristics of rf-Sputtered Single-Crystal Niobium Films // Journal of Applied Physics. - 1972. - V. 43. - № 3. - P. 1287-1289.

112. Walech A., Zebouni N.H., Study of Supercooling and Thermal Conductivity in Superconducting Molybdenum // Physical Review B. - 1971. - V. 4. - № 9. - P. 2977-2987.

113. A.R. Wildes A.R., Mayer J., Theis-Bruhl K., The growth and structure of epitaxial niobium on sapphire // Thin Solid Films. - 2001. - V. 401. - № 1-2. - P. 7-34.

114. Braginski A.I., Talvacchio J., «MBE» Growth of Superconducting Materials, in Superconducting Devices // ed. by Ruggiero S.T., Gudman D.A., Academic Press, San Diego. - 1990.

115. Reimer P.M., Zabel H., Flynn C.P., Dura J., Extraordinary alignment of Nb films with sapphire and the effects of added hydrogen // Physical Review B. - 1992. - V. 45. - № 19. - P. 11426-11429.

116. Reimer P.M., Zabel H., Flynn C.P., Dura J., Structural characterization of Nb on sapphire as a buffer layer for MBE growth // Journal of Crystall Growth. - 1993. - V. 127. - № 1. - P. 643-645.

117. Gibaud A., Cowley R.A., McMorrow D.F., Ward R.C.C., Wells M.R., High-resolution X-ray-scattering study of the structure of niobium thin films on sapphire // Physical Review B. - 1993. - V. 48. - № 19. - P. 14463-14471.

118. Surgers C., Strunk C., Lohneysen H.v., Effect of substrate temperature on the microstructure of thin niobium films // Thin Solid Films. 1994. - V. 239. - N_{2} 1. - P. 51-56.

119. Oya G., Koishi M., Sawada Y., High-quality single-crystal Nb films and influences of substrates on the epitaxial growth // Journal of Applied Physics. - 1986. - V. 60. - № 4, - P. 1440-1446.

120. Joshi K.R., Ghimire S., Tanatar M.A., Datta A., Oh J.-S., Zhou L., Kopas C.J., Marshall J., Mutus J.Y., Slaughter J., Kramer M.J., Sauls J.A., Prozorov R., Quasiparticle spectroscopy, transport, and magnetic properties of Nb films used in superconducting transmon qubits // Physical Review Applied. - 2023. - V. 20. - № 2. - P. 024031.

121. Burnett J., Faoro L., Wisby I., Gurtovoi V.L., Chernykh A.V., Mikhailov G.M., Tulin V.A., Shaikhaidarov R., Antonov V., Meeson P.J., Tzalenchuk A.Ya., Lindstrom T., Evidence for interacting two-level systems from the 1/f noise of a superconducting resonator // Nature Communications. - 2014. - V. 5. - P. 4119.

122. Krishnan M., Valderrama E., Bures B., Wilson-Elliott K., Zhao X., Phillips L., Valente-Feliciano A-M., Spradlin J., Reece C., Seo K., Very high residual resistivity ratios of heteroepitaxial superconducting niobium films on MgO substrates // Superconductor Science and Technology. - 2011. - V. 24. - № 24. P. 115002.

123. Krishnan M., Valderrama E., James C., Zhao X., Spradlin J., Valente-Feliciano A-M., Phillips L., Reece C.E., Seo K., Sung Z.H., Energetic condensation growth of Nb thin films // Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. - 2012. - V. 15. - \mathbb{N} 3. - P. 032001. 124. Milosevic E., Kerdsongpanya S., McGahay M.E., Wang B., Gall D., The Resistivity Size Effect in Epitaxial Nb(001) and Nb(011) Layers // IEEE Transactions on Electron Devices. - 2019. - V. 66. - \mathbb{N} 8. P. 3473-3478.

125. Ичкитидзе Л.П., Скобелкин В.И., Баблидзе Р.А., Кузнецов В.П., Исследование критического тока в параллельном магнитном поле широких пленок ниобия // Физика Низких Температур. - 1986. - Т. 12. - № 5. С. 474-478.

126. Claassen J.H., Wolf S.A., Qadri S.B., Jones L.D, Epitaxial growth of niobium thin films // Journal of Crystall Growth. - 1987.- V. 81. - № 1-4. - P. 557-561.

127. Welander P. B., Epitaxial Aluminum Oxide Thin Films on Niobium (110): A Study of Their Growth and Their Use in Superconducting Tunnel-Junctions, Dissertation // Urbana, University of Illinois. - 2007.

128. Wilde S., Valizadeh R., Malyshev O.B., Stenning G.B.G., Sian T., Pattalwar S., Pattalwar N., Hannah A., Chesca B., DC magnetism of Niobium thin films // Proceedings 18th International Conference on RF Superconductivity. - Lanzhou, China, 17-21st July. - 2017.

129. Krishnan M., Valderrama E., Bures B., Wilson-Elliott K., Zhao X., Phillips L., Valente-Feliciano A.-M., Spradlin J., Reece C., Seo K., Very high residual resistivity ratios of heteroepitaxial superconducting niobium films on MgO substrates, Superconductor Science and Technologe. - 2011. - V. 24. - № 24. - P. 115002.

130. Russo R., Catani L., Cianchi A., DiGivenale D., Lorkiewicz J., Tazzari S., Granata C., Ventrella P., Lamura G., Andreone A., Niobium Coating of Cavities Using Cathodic Arc // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 2009. - V. - P. 1394-1398.

131. Roach W.M., Beringer D., Clavero C., Lukaszew R.A., Reece C.E., Investigation of epitaxial niobium thin films grown on different surfaces suitable for CSF cavities // Proceedings of SRF2011, Chicago, IL USA, THPO062. - 2011. - P. 874-876.

132. Roach W.M., Beringer D.B., Skuza J.R., Oliver W.A., Clavero C., Reece C.E., Lukaszew R.A., Niobium thin film deposition studies on copper surfaces for superconducting radio frequency cavity applications // Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. - 2012. - V. 15. - № 6. - P. 062002.

133. Wu G., Energetic Deposition of Niobium Thin Film in Vacuum, Dissertation // Virginia Polytechnic Institute and State University. - Blacksburg, Virginia. - 2002.

134. Dove A., Sources of noise in niobium-based superconducting quantum circuits, Dissertation // University of Illinois. - Urbana. - 2014.

135. Dobrovolskiy O.V., Huth M., Crossover from dirty to clean superconducting limit in dc magnetron-sputtered thin Nb films // Thin Solid Films. - 2012. - V. 520. P. 5985-5990.

136. Wolf S.A., Qadri S.B., Claassen J.H., Francavilla T.L., Dalrymple B.J., Epitaxial growth of superconducting niobium thin films by ultrahigh vacuum evaporation // Journal of Vacuum Science and Technology A. - 1986. - V. 4. - № 3. P. 524-527.

137. Igarashi Y., Kanayama M., High-quality single-crystal Nb and Ta films formed by an ultrahigh vacuum arc method // Journal of Applied Physics.- 1985. - V. 57. - N_{2} 3. P. 849-854. 138. Delacour C., Ortega L., Faucher M., Crozes T., Fournier T., Pannetier B., Bouchiat V., Persistence of superconductivity in niobium ultrathin films grown on R-plane sapphire // Physical Review B. - 2011. - V. 83. - N_{2} 14. P. 144504.

139. Valente-Feliciano A.-M., Phillips H.L., Reece C.E., Spradlin J., Zhao X., Gu D., Baumgart H., Beringer D., Lukaszew R.A., Xiao B., Seo K., RF and structural characterization of srf thin films// Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan, WEPEC077. -2010. - P. 3055-3057.

140. Langner J., Sadowski M.J., Czaus K., Mirowski R., Witkowski J., Catani L., Cianchi A., Russo R., Tazzari S., Tazzioli F., Proch D., Koval N.N., Akhmadeev Y.H., Super-conducting niobium films produced by means of UHV arc // Czechoslovak Journal of Physics. - 2004. -V. 54. - P. C914-C921.

141. Valderrama E.F., James C., Krishnan M., Zhao X., Phillips L., Reece C., Seo K., High-RRR thin-films of Nb produced using energetic condensation from a coaxial, rotating vacuum ARC plasma (CED^{TM}) // AIP Conference Proceedings. - 2012. - V. 1434. - P. 953-960.

142. Khaydukov Y., Pitter S., Guasco L., Morari G., Kim R., Keller T., Sidorenko A., Keimer B., Proximity effect in [Nb(1.5nm)/Fe(x)]10/Nb(50nm) superconductor/ ferromagnet heterostructures // Beilstein Journal of Nanotechnology. - 2020. - V. 11. - № 1. P. 1254-1263.

143. Krishnan M., Valderrama E., James C., Zhao X., Spradlin J., Feliciano A-M.V., Phillips L., Reece C.E., Seo K., Sung Z.H., Energetic condensation growth of Nb thin films // Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. - 2012. - V. 15. - № 3. - P. 032001.

144. Zheng P., Ozsdolay B.D., Gall D., Epitaxial growth of tungsten layers on MgO(001) // Journal of Vacuum Science and Technology A. 2015. - V. 33. - № 6. - P. 061505.

145.156. Souk J.H., O'Hanlon J.F., Angillelo J., Characterization of electronbeam deposited tungsten films on sapphire and silicon // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1985. - V. 3. - № 6. - P. 2289-2292.

146. O'Neal J.E., Rath B.B., Crystallography of epitaxially grown molybdenum on sapphire // Thin Solid Films. - 1974. - V. 23. - № 3. - P. 363-380.

147. Kim J., Kim Y., Hong S.M., Structural Analysis of Mo Thin Films on Sapphire Substrates for Epitaxial Growth of AlN // Micromachines. - 2023. - V. 14. - № 5. - P. 966.

148. Guilloux-Viry M., Perrin A., Padiou J., Sergent M., Rossel C., Epitaxially grown molybdenum thin films deposited by laser ablation on (100) MgO substrates // Thin Solid films. - 1996. - V. 280. - № 1-2. - P. 76-82.

149. Choi D., Kim C.S., Naveh D., Chung S., Warren A.P., Nuhfer N.T., Toney M.F., Coffey K., Barmak K., Electron mean free path of tungsten and the electrical resistivity of epitaxial (110) tungsten films // Physical Review B. - 2012. - V. 86. - № 4. - P. 045432.

150. Zheng P.Y., Zhou T., Engler B.J., Chawla J.S., Hull R., Gall D., Surface roughness dependence of the electrical resistivity of W(001) layers // Journal of Applied Physics. - 2017. - V. 122. - № 9. - P. 095304.

151. Elbaum L., Ahn K., Souk J.H., Ting C.Y., Nesbit L.A., Effects of deposition methods on the temperature-dependent resistivity of tungsten films // Journal of Vacuum Science and Technology A. - 1986. - V. 4. - № 6. - P. 3106-3110.

152. Mikhailov G.M., Chernykh A.V., Petrashov V.T., Electrical properties of epitaxial tungsten films grown by laser ablation deposition // Journal of Applied Physics. - 1996. - V. 80. - № 2. - P. 948-951.

153. Tricker D.M., Stobbs W.M., Interface structure and overgrowth orientation for niobium and molybdenum films on sapphire substrates, I. A-plane substrates // Philosophical Magazine. - 1995. - V. A71. - № 5. - P. 1037-1049.

154. Choi D., Barmak K., On the potential of tungsten as next-generation semiconductor interconnects // Electronic Materials Letters. - 2017. - V. 13. P. 449-456.

155. Ganesh K., Gaidhane V.H., Tungsten as an Interconnect Material for NextGeneration IC Design // Proceedings of 2020 IEEE International IOT, Electronics and Mechatronics Conference (IEMTRONICS). - 2020. - P. 1-6.

156. Gall D., The search for the most conductive metal for narrow interconnect lines // Journal of Applied Physics. - 2020. - V. 127. - № 5. P. 050901.

157. Qing C., Lapeyre G.J., Avci R.J., Ultrathin magnetic Fe films on W(001): A spin-polarized inverse photoemission study of Fe electronic structure evolution // Applied Physics. - 1990. - V. 67. - N_{2} 9. - P. 4916.

158. Mattson J.E., Fullerton E.E., Sowers C.I., Bader C.D., Epitaxial growth of body-centeredcubic transition metal films and superlattices onto MgO (111), (011), and (001) substrates // Journal of Vacuum Science and Technology A. - 1995. - V. 13. - № 2. - P. 276-281.

159. Chang C.A., Interface epitaxy and self-epitaxy of metals near room temperatures // Physical Review B. - 1990. - V. 42. - № 18. - P. 11946-11949.

160. Li D.X., Pirouz P., Heuer A.H., Yadavalli S., Flynn C.P., The characterization of Nb-Al₂O₃ and Nb-MgO interfaces in MBE grown Nb-MgO-Nb-Al₂O₃ multilayers // Acta Metallurgica at Materialia. - 1992. - V. 40. - P. S237-S247.

161. Prinz G.A., Magnetoelectronics // Science. - 1998. - V. 282 (5304). P. 1660-1663.

162. Tondra M., Daughton J.M., Nordman C., Wang D., Taylor J., Micromagnetic design of spin dependent tunnel junctions for optimized sensing performance // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 87. - № 9. - P. 4679-4681.

163. Leone B., Jackson B.D., Gao J.R., Klapwijk T.M., Geometric heat trapping in niobium superconductor–insulator– superconductor mixers due to niobium titanium nitride leads // Applied Physics Letters. - 2000. - V. 76. - № 6. - P. 780-782.

164. Prinz G.A., Krebs J.J. Molecular beam epitaxial growth of single-crystal Fe films on GaAs // Applied Physics Letters. - 1981. - V. 39. - № 5. - P. 397-399.

165. Xu Y.T., Kernohan E.T.M., Freeland D.J., Tselepi M., Ercole A., Bland J.A.C., Structure and magnetic properties of epitaxial Fe films on GaAs (100) and InAs (100) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1999. - V. 198-199. P. 703-706.

166. Yaegashi S., Kurihara T., Sato K., Segawa Y., Epitaxial growth and magnetic properties of Fe films on Si substrates // IEEE Transactions on Magnetics. - 1994. - V. 30. - № 6. - P. 4836-4838.

167. Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A., Suzuk Y., Ando K., Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions // Nature Materials. - 2004. - V. 3. - № 12. P. 868-871.

168. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B., Wettability at High Temperatures / Elsevier Science & Technology Books.- 1999. - V. 3. - 420 p.

169. May U., Calarco R., Hauch J.O., Kittur H., Fonin M., Rudiger U., Guntherodt G., Characterization of epitaxial growth of Fe(110) on (11-20) sapphire substrates driven by Mo(110) seed layers // Surface Science. - 2001. - V. 48. - № 1-3. - P. 144-150.

170. Kumikov V.K., Khokonov Kh.B., On the measurement of the surface free energy and surface tension of solid metals // Journal of Applied Physics. - 1983. - V. 54. - № 3. - P. 1346-1350.

171. Fraune M., Hauch J.O., Guntherodt G., Laufenberg M., Fonin M., Rudiger U., Mayer J., Turban P., Structure-induced magnetic anisotropy in the Fe(110)/Mo(110)/Al₂O₃(11-20) system // Journal of Applied Physics. - 2006. - V. 99. - № 3. - P. 033904.

172. Kent A.D., Yu J., Ruediger U., Parkin S.S.P., Domain wall resistivity in epitaxial thin film microstructures // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2001. - V. 13. - № 25. - P. R461-R488.

173. Yu J., Ruediger U., Thomas L., Parkin S.S.P., Kent A.D., Micromagnetics of mesoscopic epitaxial (110) Fe elements with nanoshaped ends // Journal of Applied Physics. - 1999. - V. 85. - № 8. - P. 5501-5503.

174. Yu J., Ruediger U., Kent A.D., Thomas L., Parkin S.S.P., Micromagnetism and magnetization reversal of micron-scale (110) Fe thin-film magnetic elements // Physical Review B. - 1999. - V. 60. - № 10. - P. 7352 - 7358.

175. Malikov I.V., Mikhailov G.M., Electrical and structural properties of monocrystalline epitaxial Mo films, grown by LAD // Journal of Applied Physics. - 1997. - V. 82. - № 11. - P. 5555-5559.

176. Martinez-Boubeta C., Clavero C., Garcia-Martin J.M., Armelles G., Cebollada A., Balcells L.I., Menendez J.L., Poiro F., Toney M.F, Coverage effects on the magnetism of Fe-MgO // Physical Review B, -2005. - V. 71. - № 1. - P. 014407.

177. Greene J.E., Thin film nucleation, growth, and microstructural evolution: an atomic scale view // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. - 2010. P. 554-620.

178. Abdellaoui N., Pereira A., Novotny M., Bulir J., Fitl P., Lancok J., Moine B., Pillonnet A., In situ monitoring of electrical resistance during deposition of Ag and Al thin films by pulsed laser deposition: Comparative study // Applied Surface Science. - 2017. - V. 418. - Part B. - P. 517-521.

179. Lassesson A., Brown S.A., van Lith J., Schulze M., Electrical characterization of gold island films: A route to control of nanoparticle deposition // Applied Physics Letters. - 2008. - V. 93. - № 20. - P. 203111.

180. Maaroof A.I., Evans B.L, Onset of electrical conduction in Pt and Ni films // Journal of Applied Physics. - 1994. - V. 76. - № 2. - P. 1047–1054.

181. Agustsson J.S., Arnalds U.B., Ingason A.S., Gylfason K.B., Johnsen K., Olafsson S., Gudmundsson J.T., Growth, coalescence, and electrical resistivity of thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO_2 // Applied Surface Science. - 2008. - V. 254. - P. 7356-7360.

182. Wagner S., Pundt A., Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: experiment and model // Physical Review B. - 2008. - V. 78. - № 15. - P. 155131.

183. Rycroft I.M., Evans B.L., The in situ characterization of metal film resistance during deposition // Thin Solid Films. - 1996. - V. 290-291. - P. 283-288.

184. Hernando A., Crespo P., Flores M.S., Sefrioui Z., Menendez J.L., Cebollada A., Briones F., Low temperature magnetic properties of nanocrystalline iron // Lecture Notes in Physics // ed. Shi D. - Springer-Verlag. - Berlin Heidelberg. - 2002. - P. 152-163.

185. C. Martinez-Boubeta, E. Navarro, A. Cebollada, F. Briones, F. Peiro, A. Corne, Epitaxial Fe/MgO heterostructures on GaAs(001) // Journal of Crystall Growth. - 2001. - V. 226. - № 2-3. - P. 223–230. 186. Kamino T., Sato S., Miyokawa K., Endo M., Sato T., Katayama T., Epitaxial Growth of Cu and Ni Films Deposited on MgO and Diamond Substrates and Measurements of Magneto-optical Kerr Spectra on the Epitaxial Ni Films // Journal of the Magnetics Society of Japan. - 2005. - V. 29. - \mathbb{N}_{2} 6. - P. 658-662.

187. Abdul-Razzaq W., Amoruso W.M., Electron transport properties of Ni and Cr thin films // Physica B: Condensed Matter. - 1998. - V. 253. - № 1-2. - P. 47-51.

188. Sandström P., Svedberg E.B., Johansson M., Birch J., Sundgren J.-E., Structure Evolution in Ag/Ni Multilayers Grown by Ultra High Vacuum DC Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. - 1999. - V. 353. - № 1-2. - P. 166-173.

189. Nabiyouni G., Schwarzacher W., Growth, characterization and magnetoresistive study of electrodeposited Ni/Cu and Co-Ni/Cu multilayers // Journal of Crystall Growth. - 2005. - V. 275. - № 1-2. - P. e1259-e1262.

190. Sandström P., Svedberg E.B., Birch J., Sundgren J.-E., Structure and surface morphology of epitaxial Ni films grown on MgO(111) substrates: growth of high quality single domain films // Journal of Crystall Growth. - 1974. - V. 197. - № 4. - P. 849-857.

191. Lee S.G., Shin S.W., Jang J.W., Hwang H.M., Jang H.K., Lee J., Lee J.H., Song J.H., ChoiJ.-Y., Lee H.S., Strain and magnetic anisotropy of epitaxial Ni/Cu(001) nanostructures // Journal of Applied Physics. - 2006. - V. 99. - № 8. - P. 08Q513.

192. Murphy S., Usov V., Shvets I.V., Morphology of Ni ultrathin films on Mo(110) and W(100) studied by LEED and STM // Surface Science. - 2007. - V. 601. - № 23. - P. 5576-5584.

193. Abadias G., Debelle A., Michel A., Jaouen C., Stress and intermixing in epitaxial Ni(111)/Mo(110) superlattices // Diffusion and Defect Data. - 2007. - V. 264. - P. 1-7.

194. Martin F., Jaouen C., Pacaud J., Abadias G., Djémia Ph., Ganot F., Strain, interdiffusion and microstructural evolution under ion irradiation in Ni(111)/Mo(110) multilayers: interdependence with elastic properties // Physical Review B. - 2005. - V. 71. - N_{0} 4. - P. 045422.

195. Zhang Z., Lukaszewa R. A., Cionca C., Pan X., Clarke R., Yeadon M., Zambano A., Walko D., Dufresne E., te Velthius S., Correlated structural and magnetization reversal studies on epitaxial Ni films grown with molecular beam epitaxy and with sputtering // J. Journal of Vacuum Science and Technology. - 2004. - V. A 22. - № 4. - P. 1868-1872.

196. Koziol C., Lilienkamp G., Bauer E., Electronic properties of ulnrfthin nickel films on W(110) // Physical Review B. - 1990. - V. 41. - № 6. - P. 3364-3371.

197. Miller D.L., Keller M.W., Shaw J.M., Chiaramonti A.N., Keller R.R., Epitaxial (111) films of Cu, Ni, and CuxNiy on α -Al₂O₃ (0001) for graphene growth by chemical vapor deposition // Journal of Applied Physics. - 2012. - V. 112. - No 6. - P. 064317.

198. Meltzman H., Mordehai D., Kaplan W.D., Solid–solid interface reconstruction at equilibrated Ni–Al₂O₃ interfaces // Acta Materialia. 2012. - V. 60. - N_{2} 11. - P. 4359-4369.

199. Ma T., Ariga H., Takakusagi S., Asakura K., Smooth epitaxial copper film on sapphire surface suitable for high quality graphene growth // Thin Solid Films. - 2018. - V. 646. - P. 12-16.

200. Chatain D., Courtois B., Ozerov I.R., Bozzolo N., Kelly M., Rohrer G.S., Wynblatt P., Growth and orientation relationships of Ni and Cu films annealed on slightly miscut (1-102) r-sapphire substrates // Journal of Crystall Growth. - 2019. - V. 508. - P. 24-33.

201. Lukaszew R.A., Zhang Z., Pearson D., Zambano A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2004. - V. 272-276. - P. 1864-1865.

202. Handbook of thin film materials: Nanomaterials and magnetic thin films // ed. Nalwa H.S. - Academic Press. - 2002. - V. 5. - P. 514- 633.

203. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J., Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Physical Review Letters. - 1988. - V. 61. - № 21. - P. 2472-2475.

204. Saurenbach F., Walz U., Hinchey L., Grünberg P., Zinn W., Static and dynamic magnetic properties of Fe-Cr-layered structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Journal of Applied Physics. - 1988. - V. 63. - № 8. - P. 3473-3475.

205. Julliere M., Tunneling between ferromagnetic films // Physics Letters A. - 1975. - V. 54. - № 3. - P. 225-226.

206. Михайлов А.П., Исследование и расчет характеристик мегниторезистивной памяти на основе эффекта переноса спина. Диссертация ... кандидата физико-математических наук : 01.04.04 / Долгопрудный. - 2020. - 197 с.

207. Bowen M., Cros V., Petroff F., Fert A., Martínez-Boubeta C., Costa-Krämer J.L., Anguita J.V., Cebollada A., Briones F., de Teresa J.M., Morellon L., Ibarra M.R., Guell F., Peiro F., Cornet A., Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001) // Applied Physics Letters. - 2001. - V. 79. - № 11. - P. 1655-1657.

208. Sato K., Sukegawa H., Ogata K., Xiao G., Kaiju H., Large magnetocapacitance beyond 420% in epitaxial magnetic tunnel junctions with an $MgAl_2O_4$ barrier // Scientific Reports. - 2022. - V. 12. - P. 7190.

209. Elsharabasy A.Y., Bakr M.H., Deen M.J., Towards an optimal MIIM diode for rectennas at 10.6 µm // Results in Materials. - 2021. - V. 11. - № 28. - P. 100204.

210. Torrey H.C., Whitmer C.A., Crystal Rectifiers, McGraw-Hill, New York, 1948.

211. Fisher J.C., Giaever I., Tunneling through thin insulating layers // Journal of Applied Physics. - 1961. - V. 32. - № 2. - P. 172-177.

212. Simmons J.G., General formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // Journal of Applied Physics. - 1963. - V. 34. - N_{2} 6. - P. 1793-1803.

213. Drullinger R.E., Evenson K.M., Jennings D.A., Petersen F.R., Bergquist J.C., Burkins L., Daniel H.-U., 2.5-THz frequency difference measurements in the visible using metal–insulator–metal diodes // Applied Physics Letters. - 1983. - V. 42. - № 2. - P. 137-138.

214. Sanches A., Davis C.F. Jr., Liu K.C., Javan A., The MOM tunneling diode: Theotetical estimate of its performance at microwave and infrared ftequencies // Journal of Applied Physics. - 1978. - V. 49. - № 10. - P. 5270-5277.

215. Hobbs P.C.D., Laibowitz R.B., Libsch F.R., Ni-NiO-Ni tunnel junctions for terahertz and infrared detection // Applied Optics. 2005. - V. 44. - № 32. - P. 6813-6822.

216. Choi K., Yesilkoy F., Ryu G., Cho S.H., Goldsman N., Dagenais M., A Focused Asymmetric Metal–Insulator–Metal Tunneling Diode: Fabrication, DC Characteristics and RF Rectification Analysis // IEEE Transactions on Electron Devices. - 2011. - V. 58. - № 10. - P. 3519-3528.

217. Machel R.P., A. Caiken A., Wang C.T., Johnson L.E., Exchange anisotropy in epitaxial and polycrystalline NiO/NiFe bilayers // Physical Review B. - 1998. - V. 58. - № 13. - P. 8566-8573.

218. Fasaki I., Kotoulak A., Kompitsas A., Charitidis C., Structural, electrical and mechanical properties of NiO thin films grown by pulsed laser deposition // Applied Surface Science. - 2010. - V. 257. - № 2. - P. 429-433.

219. Courtade L., Turqua Ch., Muller Ch., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim R.D., Ortega L., Oxidation kinetics of Ni metallic films: Formation of NiO-based resistive switching structures // Thin Solid Films. 2008. - V. 516. - № 12. P. 4083-4092.

220. Gatel C., Snoeck E., Serin V., Fert A.R., Epitaxial growth and magnetic exchange anisotropy in Fe₃O₄ /NiO bilayers grown on MgO (001) and Al₂O₃ (0001) // European Physics Journal. - 2005. - V. B45. - N_{2} 1. - P. 157-168.

221. Fumeaux C., Herrmann W., Kneubuh F.K., Rothuizen H., Nanometer thin-film Ni-NiO-Ni diodes for detection and mixing of 30 THz radiation // Infrared Physics and Technology. -1998. - V. 39. - № 3. P. 123-183.

222. Hobbs P.C.D., Laibowitz R.B., Libsch F.R., Ni/NiO/Ni Tunnel Junctions for Terahertz and Infrared Detection // IBM Research Report (RC23493 (W0501-062)) Columbia University. - New York. - 2005.

223. Magnetic Properties of Antiferromagnetic Oxide Materials, Surfaces, Interfaces, and Thin Films // Ed. by L. Duo, M. Finazzi, F. Ciccacci. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. - 2010.

224. Michel R.P., Chaiken A., Wang C.T., Johnson L.E., Exchange anisotropy in epitaxial and polycrystalline NiO/NiFe bilayers // Physical Review B. - 1998. - V. 58. - № 13. - P. 8566-8573.

225. Pilard M., Ersen O., Cherifi S., Carvello B., Roiban L., Muller B., Scheurer F., Ranno L., Boeglin C., Magnetic properties of coupled ultrathin NiO/Fe₃O₄ (001) films // Physical Review B.- 2007. - V. 76. - № 21. - P. 214436.

226. Liu Z.Y., Adenwalla S., Out-of-plane exchange coupling between epitaxial Ni(50 A) and NiO(600 A) bilayers // Journal of Applied Physics. - 2003. - V. 93. - № 4. - P. 2091-2094.

227. Luches P., Benedetti S., di Bona A., Valeri S, Magnetic couplings and exchange bias in Fe/NiO epitaxial layers, Magnetic couplings and exchange bias in Fe/NiO epitaxial layers // Physical Review B. - 2010. - V. 81. - № 5. - P. 054431.

228. Fraune M., Rüdiger U., Güntherodt G., Cardoso S., Freitas P., Size dependence of the exchange bias field in NiO/Ni nanostructures // Applied Physics Letters. - 2000. - V. 77. - № 23. - P. 3815-3817.

229. Žutić I., Fabian J., Sarma S.D., Spintronics: Fundamentals and applications // Reviews of Modern Physics. - 2004. - V. 76. - № 2. - P. 323-410.

230. Groot de R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J., New class of materials: Half-metallic ferromagnets // Physical Review Letters. - 1983. - V. 50. - № 25. - P. 2024-2027.

231. Yanase A., Siratori K.J., Band Structure in the High Temperature Phase of Fe₃O₄ // Journal of the Physical Society of Japan. - 1984. - V. 53. - N_{2} 1. - P.312-317.

232. Ирхин В.Ю., Канцельсон М.И., Полуметаллические ферромагнетики / Успехи Физических Наук. - 1994. - Т. 164. - № 7. - С. 705-724.

233. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P., Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Progress in Solid State Chemistry. - 2011. - V. 39. - P. 1-50.

234. Вонсовский С.В., Магнетизм: Магнитные свойства диа-, пара, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / М.: Наука. - 1971. - 1032 с.

235. Coey J.M.D., Chien C.L., Half-Metallic Ferromagnetic Oxides // MRS Bulletin. - 2002. - V. 28. - P. 720-724.

236. Kokado S., Tsunoda M., Harigaya K., Sakuma A., Anisotropic Magnetoresistance Effects in Fe, Co, Ni, Fe₄N, and Half-Metallic Ferromagnet: A Systematic Analysis // Journal of the Physical Society of Japan. - 2012. - V. 81. - № 2. - P. 024705.

237. Kokado S., Tsunoda M., Twofold and Fourfold Symmetric Anisotropic Magnetoresistance Effect in A Model with Crystal Field // Journal of the Physical Society of Japan. - 2019. - V. 88. - № 3. - P. 034706.

238. Heusler Alloys. Properties, Growth, Applications // Eds. C. Felser, A. Yirohata. - Springer Series in Material Science. - V. 222. - 2016.

239. Sakuraba Y., Kokado S., Hirayama Y., Furubayashi T., Sukegawa H., Li S., Takahashi Y.K., Hono K., Quantitative analysis of anisotropic magnetoresistance in Co_2MnZ and Co_2FeZ epitaxial thin films: A facile way to investigate spin-polarization in half-metallic Heusler compounds // Applied Physics Letters. - 2014. - V. 104. - No 17. - P. 172407.

240. Yang F.J., Wei C., Chen X.Q., Half-metallicity and anisotropic magnetoresistance of epitaxial Co₂FeSi Heusler films // Applied Physics Letters. - 2013. - V. 102. - № 17. - P. 172403.

241. Ramos V., Moussy J.-B., Guittet M.-J., Bataille A.M., Gautier-Soyer M., Viret M., Gatel C., Bayle-Guillemaud P., Snoeck E., Magnetotransport properties of Fe_3O_4 epitaxial thin films: Thickness effects driven by antiphase boundaries // Journal of Applied Physics. - 2006. - V. 100. - N 10. - P. 103902.

242. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q., Transport and magnetic properties of epitaxial and noncrystalline thin films // Journal of Applied Physics. - 1998. - V. 83. - № 11. - P. 7049-7051.

243. Белов К.Л., Электронные процессы в магнетите («Загадки магнетита») // Успехи Физических Наук. - 1993. - Т. 163. - № 5. - С. 53-66.

244. Tiwari S., Prakash R., Choudhary R.J., Phase D.M., Oriented growth of Fe_3O_4 thin film on crystalline and amorphous substrates by pulsed laser deposition // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2007. - V. 40. - No 16. - P. 4943-4952.

245. Chapline M.G., Wang S.X., Observation of the Verwey transition in thin magnetite films // Journal of Applied Physics. - 2005. - V. 97. - № 12. - P. 123901.

246. Matsushita Y-I., Madjarova G., Dewhurst J.K., Shallcross S., Felser C., Sharma S., Gross E.K.U., Large Magnetocrystalline Anisotropy in Tetragonally Distorted Heuslers: a Systematic Study // Journal of Physics D: Appl. Phys. - 2017. - V. 50. - № 9. - P. 095002.

247. Margulies D.T., Parker F.T., Spada F.E., Goldman R.S., Li J., Sinclair R., Berkowitz A.E., Anomalous moment and anisotropy behavior in Fe₃O₄ film // Physical Review. B. - 1996. - V. 53. № 14. - P. 9175-9187.

248. Fernández-Pacheco A., Orna J., De Teresa J.M., Algarabel P.A., Morellon L., Pardo J.A., Ibarra M.R., Kampert E., Zeitler U., High-field Hall effect and magnetoresistance in Fe₃O₄ epitaxial thin films up to 30 Tesla // Applied Physics Letters. - 2009. - V. 95. - N $_{2}$ 26. - P. 262108.

249. Arora S.K., Sofin R.G.S., Shvets I.V., Magnetoresistance enhancement in epitaxial magnetite films grown on vicinal substrates // Physical Review B. - 2005. - V. 72. - № 13. - P. 134404.

250. Eerenstein W., Palstra T.T.M., Hibma T., Celotto S., Diffusive motion of antiphase domain boundaries in Fe₃O₄ films // Physical Review B – 2003. - V. 68. - N_{2} 1. - P. 014428.

251. Lazarov V.K., Weinert M., Chambers S.A., Gajdardziska-Josifovska M., Atomic and electronic structure of the Fe₃O₄(111)/MgO(111) model polar oxide interface // Physical Review B. - 2005. - V. 72. - № 19. - P. 195401.

252. Anderson J.F., Kuhn M., Diebold U., Shaw K., Stoyanov P., Lind D., Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial Fe₃O₄(001) thin films on MgO(001) // Physical Review B. - 1997. - V. 56. - № 15. - P. 9902-9909.

253. Ziese M., Blythe H.J., Magnetoresistance of magnetite // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1999. - V. 12. - № 1. - P. 13-28.

254. Dho J., Kim B.-G., Ki S., Distinctive uniaxial magnetic anisotropy and positive magnetoresistance in (110)-oriented Fe₃O₄ films // Journal of Applied Physics. - 2015. - V. 117. - N_{2} 16. - P. 163904.

255. Reisinger D., Majewski P., Opel M., Alff L., Gross R., Hall effect, magnetization, and conductivity of Fe₃O₄ epitaxial thin films // Applied Physics Letters. - 2004. - V. 85. - N_{2} 21. - P. 4980-4982.

256. Dedkov Yu.S., Rudiger U., Guntherodt G., Evidence for the Half-metallic Ferromagnetic State of Fe₃O₄ by Spin-Resolved Photoelectron Spectroscopy // Physical Review B. - 2002. - V. 65. - N_{2} 6. P. 064417.

257. Baldrati L., Schneider C., Niizeki T., Ramos R., Cramer J., Ross A., Saitoh E., Klaui M., Spin Transport in Multilayer Systems with Fully Epitaxial NiO Thin Films // Physical Review B. - 2018. - V. 8. - № 1. - P. 014409.

258. Ogale S.B., Ghosh K., Sharma R.L., Greene R.P., Ramesh R., Venkatesan T., Magnetotransport Anisotropy Effects in Epitaxial Magnetite (Fe₃O₄) Thin Films // Physical Review B. - 1998. - V. 57. - № 13. - P 7823-7828.

259. Huang P.-H., Lai C.-H., Huang R.T., Room-temperature growth of epitaxial (111) Fe₃O₄ films with conductive Cu underlayer // Journal of Applied Physics. - 2005. - V. 97. - N_{2} 10. P. 10C311.

260. Zajac M., Aernouta D., Freindl K., Matlak K., Spiridis N., Slezak M., Slezak T., Korecki J., Magnetic Properties of Fe₃O₄ Films on Fe(001) // Acta Physica Polonica A. - 2007. - V. 112. - N_{2} 6. - P. 1319-1325.

261. Nagahama T., Matsuda Y., Tate K., Kawai T., Takahashi N., Hirami S., Watanabe Y., Yanase T., Shimada T., Magnetic properties of epitaxial Fe₃O₄ films with various crystal orientations and tunnel magnetoresistance effect at room temperature // Applied Physics Letters. - 2014. - V. 105. - N_{0} 10. - P. 102410.

262. Bhat S.G., Kumar P.S.A., Demonstration of efficient spin injection and detection in various systems using Fe₃O₄ based spin injectors // AIP Adv. - 2016. - V. $6(N_{2}5)$. - P. 056308.

263. Fujii T., Takano M., Katano R., Bando Y., Isozumi Y., Preparation and Characterization of (111) Oriented Fe₃O₄ Films Deposited on Sapphire // Journal of Applied Physics. - 1989. - V. 66. - № 7. - P. 3168-3172.

264. Fonin M., Dedkov Yu.S., Mayer J., Rudiger U., Guntherodt G., Preparation, Structure, and Electronic Properties of Fe₃O₄ Films on the Fe(110)/Mo(110) Al₂O₃(11-20) Substrate // Physical Review B. - 2003. - V. 68. - N_{2} 4. - P. 045414.

265. Лузанов В.А., Веденеев А.С., Козлов А.М., Николаев С.Н., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Черноглазов К.Ю., Бугаев А.С., Пленки магнетита на поверхности сапфира, полученные методом диодного высокочастотного реактивного распыления // Радиотехника и электроника. - 2014. - Т. 59. - № 9. - С. 944-946.

266. Stampe P.F., Bullock M., Tucker W.P., Kennedy R.J., Growth of MgO Thin Films on M-, A-, C- and R- plane Sapphire by Laser Ablation // Journal of Physics D: Applied Physics. - 1999. - V. 32. - № 15. - P. 17778-17787.

267. Chernikh A.V., Vinnichenko V.Yu., Fomin L.A., Malikov I.V., Mikhailov G.M., Fabrication of epitaxial tunnel magnetic junctions Fe/MgO/Fe(001) using pulse laser deposition / Proceedings International Conference on Micro and Nanoelectronics. - Zvenigorod - 2012. - P. 1-19.

268. F. Heusler, W. Stark, E. Haupt, Über magnetische Manganlegierungen // Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft. - 1903. - V. 5. - P. 219-223.

269. Wollmann L., Nayak A.K., Parkin S.S.P., Felser C., Heusler 4.0: Tunable Materials // Annual Review of Materials Research. - 2016. - V. 47. - № 1. - P. 247-270.

270. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов

Гейслера: теория и эксперимент // Физика Металлов и Металловедение. - 2021. - Т. 122. - № 12. С. 1221-1246.

271. Gross K., Szary P., Petracic O., Brüssing F., Westerholt K., Zabel H., Magnetic domain patterns in Co₂MnGe Heusler nanostripes // Physical Review B. - 2011. - V. 84. - № 5. - P. 054456.

272. Matsushita Y.-I., Madjarova G., Dewhurst J.K., Shallcross S., Felser C., Sharma S., GrossE.K.U., Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2017. - V. 50. - № 9. - P. 095002.

273. Вилков Е.А., Никитов С.А., Бышевский-Конопко О.А., Сафин А.Р., Фомин Л.А., Чигарев С.Г., Частота спин-инжекционного излучения в магнитном переходе с учетом спиновой подвижности электронов // Физика Твердого Тела. - 2020. - Т. 62. - № 9. - С. 1507-1513.

274. Jourdan M., Minar J., Braun J., Kronenberg A., Chadov S., Balke B., Gloskovskii A., Kolbe M., Elmers H.J., Schonhense G., Ebert H., Felser C., Klaui M., Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi // Nature Communications. - 2014. - V. 5. - N_2 1. - P. 3974.

275. Chatterjee S., Chatterjee S., Giri S.,x Majumdar S., Transport properties of Heusler compounds and alloys // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2022. - V. 34. - № 1. - P. 013001.

276. Jung J.W., Sakuraba Y., Sasaki T.T., Miura Y., Hono K., Enhancement of magnetoresistance by inserting thin NiAl layers at the interfaces in $Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}/Ag/Co_2FeGa_{0.5}Ge_{0.5}$ current-perpendicular-to-plane pseudo spin valves // Applied Physics Letters. - 2016. - V. 108. - No 10. - P. 102408.

277. Liu H.X., Honda Y., Taira T., Matsuda K.I., Arita M., Uemura T., Yamamoto M., Giant tunneling magnetoresistance in epitaxial $Co_2MnSi/MgO/Co_2MnSi$ magnetic tunnel junctions by half-metallicity of Co_2MnSi and coherent tunneling // Applied Physics Letters. - 2012. - V. 101. - No 13. - P. 132418.

278. Thoene J., Chadov S., Fecher G., Felser C., Koelubler J.. Exchange energies, Curie temperatures and magnons in Heusler compounds // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2009. - V. 42. - № 8. - P. 084013.

279. Fecher G.H., Kandpal H.C., Wurmehl S., Morais, Lin H.-J., Elmers H.-J., Schonhense G., Felser C., Design of magnetic materials: T J.he electronic structure of the ordered, doped Heusler compound $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAl$ // Journal of Physics Condensed Mater. - 2005. - V. 17. - N 46. - P. 7237.

280. Emmel M., Alfonsov A., Legut D., Kehlberger A., Vilanova E., Krug I.P., Gottlob D.M., Belesi M., Buchner B., Klaui M., Oppeneer P.M., Wurmehl S., Elmers S., Jakob G., Electronic properties of Co₂FeSi investigated by x-ray magnetic linear dichroism // Materials. - 2014. - V. 368. - P. 364-373.

281. Schneider H., Herbort Ch. Jakob, G., Adrian H., Wurmehl S., Felser C., Structural, magnetic and transport properties of Co₂FeSi Heusler films // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2007. - V. 40. - № 6. - P. 1548-1551.

282. Makinistian L., Faiz M.M., Panguluri R.P., Balke B., Wurmehl S., Felser C., Albanesi E.A., Petukhov A.G., Nadgorny B., On the half-metallicity of Co₂FeSi Heusler alloy: an experimental and ab initio study // Physical Review B. - 2013. - V. 87. - № 22. - P. 220402(R). 283. Wang W., Sukegawa H., Shan R., Mitani S., Inomata K., Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited magnetic tunnel junctions // Applied Physics Letters. - 2009. - V. 95. - № 18. - P. 182502.

284. Comtesse D., Dissertation: First-principles investigation of magnetic and electronic transport properties of transition metal alloys // Universitat Duisburg-Essen. - 2014.

285. Gabor M.S., Petrisor T. Jr., Tiusan C., Hehn M., Petrisor T., Magnetic and structural anisotropies of Co₂FeAl Heusler alloy epitaxial thin films // Physical Review B. - 2011. - V. 84. - № 13. - P. 134413.

286. Wanga W.H., Przybylskia M., Kucha W., Chelarua L.I., Wanga J., Lua Y.F., Barthela J., Kirschner J., Spin polarization of single-crystalline Co₂MnSi films grown by PLD on GaAs(001) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2005. - V. 286. - P. 336-339.

287. Xu Z., Zhang Z., Hu F., Li X., Liu P., Liu E., Xu F., Tunable ferromagnetic resonance behavior in Co₂FeSi film by post-annealing // AIP Advances. - 2018. - V. 8. - № 5. - P. 056013.

288. Hashimoto M., Herfort J., Schönherr H.-P., Ploog K.H., Epitaxial Heusler alloy Co₂FeSi/ GaAs(001) hybrid structures // Applied Physics Letters. - 2005. - V. 87. - № 10. - P. 102506.

289. Okamura S., Miyazaki A., Sugimoto S., Tezuka N., Inomata K., Large tunnel magnetoresistance at room temperature with a Co₂FeAl full-Heusler alloy electrode // Applied Physics Letters. - 2005. - V. 86. - № 23. - P. 232503.

290. Karthik S.V., Rajanikanth A., Nakatani T.M., Gercsi Z., Furubayashi Y.K.T.T., Inomata K., Hono K., Effect of Cr substitution for Fe on the spin polarization of Co₂Cr_xFe_{1-x}Si _Heusler alloys // Journal of Applied Physics. - 2007. - V. 102. - № 4. - P. 043903.

291. Gercsi Z., Rajanikanth A., Takahashi Y. K., Honob K., Kikuchi M., Tezuka N., Inomata K., Spin polarization of Co₂FeSi full-Heusler alloy and tunneling magnetoresistance of its magnetic tunneling junctions // Applied Physics Letters. - 2006. - V. 89. - № 8. P. 082512.

292. Yamada S., Hamaya K., Murakami T., Varaprasad B., Takahashi Y. K., Rajanikanth A., Hono K., Miyao M., Low-temperature grown quaternary Heusler-compound $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ films on Ge(111) // Journal of Applied Physics. - 2011. - V. 109. - No 7. - P. 07B113.

293. Marchenkov V.V., Perevozchikova Yu.A., Kourov N.I, Irkhin V.Yu, Eisterer M., Gao T., Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2018. - V. 459. - P. 211-214.

294. Gillessen M., Dronskowski R., A combinatorial study of inverse Heusler alloys by firstprinciples computational methods // Journal of Computational Chemistry. - 2010. - V. 31. - № 3. - P. 612.

295. Jain V., Nehra., Sudheesh V.D., Lakshmi N., Venugopalan K., Comparative study of the structural and magnetic properties of bulk and nano-sized Fe₂CoAl // AIP Conference Proceedings. - 2013. - V. 1536. - № 1. - P. 935-936.

296. Popiel E.S., Zarek W., Tuszynski M., Mossbauer study of the Heusler-type Fe₂MAl compounds for M=V, Cr, Fe, Co, Ni // Nucleonika. - 2004. - V. 49. - P. S59-S62.

297. Ayhan S., Balc G.K., Half-metallic ferromagnetism in Co₂NiSi full-Heusler compound // AIP Conference Proceedings. - 2018. - V. 2042. - P. 020036.

298. Perevozchikova Y.A., Semiannikova A.A., Korenistov P.S., Marchenkov V.V., Peculiarities of the electronic and magnetic characteristics in Co_2YSi (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Heusler alloys close to the half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. - V. 1695. - N_2). - P. 012143.

299. Balasubramanian B., Manchanda P., Skomski R, Mukherjee R., Valloppilly S.R., Das B., Hadjipanayis G.C., Sellmyer D.J., High-coercivity magnetism in nanostructures with strong easy-plane anisotropy // Applied Physics Letters. - 2016. - V. 108. - № 15. - P. 152406.

300. Zhao X., Yu S., Wu S., Nguyen M.C., Wang C.-Z., Ho K.-M., Structures, phase transitions, and magnetic properties of Co₃Si from first-principles calculations // Physical Review B. - 2017. - V. 96. - № 2. - P. 024422.

301. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Petrashov A.V., The effect of growth temperature on electrical conductivity and on the structure of thin refractory metal films, grown by laser ablation deposition // Thin Solid Films. - 1997. - V. 293. - № 1-2. - P. 315-319. 302. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M., Epitaxial Fe films and structures // Proceedings of SPIE. - 2008. - V. 7025. - P. 70250U.

303. Mikhailov G.M., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Malikov I.V., Chernykh A.V., Complementary analysis of epitaxial Fe(001) films with improved electronic and magnetic transport properties // Solid State Phenomena. - 2010. - V. 168-169. - P. 300-302.

304. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Петрашов В.Т., Электрофизические свойства эпитаксиальных пленок ниобия, полученных импульсным лазерным испарением // Физика Твердого Тела. - 1996. - Т. 38. - С. 3212-3219.

305. Mikhailov G.M., Aparshina L.I., Dubonos S.V., Koval Yu.I., Malikov I.V., Chernykh A.V., Fabrication of monocrystalline refractory metal nanostructures capable of ballistic electron transport // Nanotechnology. - 1998. - V. 9. - № 1. - P. 1-5.

306. Aparshina L.I., Chernykh A.V., Fomin L.A., Malikov I.V., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Epitaxial metallic electrodes, quantum dots and wires for application in solid-state qubit technology // Proceedings of SPIE. – 2003. – V. 5128. – P. 83-90.

307. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / М. - Металлургия. - 1982. - 632 с.

308. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М., Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев, М., Наука, 1989. - 152 с.

309. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики // Санкт-Петербург. - Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». - 2009. - 80 с.

310. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. Magnetic Epitaxial Nanostructures from Iron and Nickel // International Journal of Nanoscience. $-2004. - V. 3. - N \ge 1-2. - P. 51-57.$

311. Matsumoto K., Room temperature operated single electron transistor made by STM/AFM nano-oxidation process // Physica B: Condenced Matter. - 1996. - V. 227. - № 1-4. - P. 92-94.

312. Fomin L.A., Malikov I.V., Chernykh A.V., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M., Epitaxial metallic nanostructures: nanotechnology, characterization and electron transport properties // in New Nanotechnology Research Ed. John P. Reece // NovaScience Publishers, Inc. NY. - 2006. - Ch. 3. - P. 95-115.

313. Редькин А.Н., Маляревич Л.В., Маликов И.В., Михайлов Г.М., Электрохимическое травление пленки ниобия через оксидную наномаску, сформированную с помощью проводящего зонда атомно-силового микроскопа, Микроэлектроника. - 2003. - Т. 32. - № 2. С. 112-115.

314. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А., Черных А.В., Логинов А.Б., Логинов Б.А. Зондовая микроскопия и электронно-транспортные свойства тонких эпитаксиальных пленок Мо на сапфире // Журнал Технической Физики. – 2020. – Т. 90. – № 11. – С. 1830-1837.

315. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А., Рассадин А.Э., Логинов А.Б., Логинов Б.А. Сравнение СТМ и АСМ измерений тонких пленок Мо с моделью Кардара-Паризи-Жанга // Журнал Технической Физики. – 2021. – Т. 91. – № 10. – С. 1466-1473.

316. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Novel Class of Metallic Low-Dimensional Structures, Characterised by Surface Dominated Electron Transport // Physics of Low-Dimen. Structures. - 1999. - V. 3/4. - № 3. - P. 1-24.

317. Старцев В.Е., Дякина В.П., Черепанов В.И., Волкенштейн Н.В., Насыров Р.Ш., МанаковВ.Г., О квадратичной температурной зависимости электросопротивления

монокристаллов вольфрама. Роль поверхностного рассеяния // ЖЭТФ. - 1980. - Т. 79. - № 4. - С. 1335-1344.

318. Черепанов В.И., Старцев В.Е., Волкенштейн Н.В., О квадратичном низкотемпературном вкладе в электросопротивление переходных металлов // Физика Низких Температур. - 1980. - Т. 7. - № 6. - С. 890-897.

319. Larson D.C., Physics of Thin Films, Advances in Research and Development // ed. M.H. Francomb and R.V. Hoffman,. - Academic Press. - New York. - 1971. - Ch. 2.

320. Albrecht M., Fritzsche H., Gradman U., Kinetic facetting in homoepitaxy of Fe(110) on Fe(110) // Surface Science. - 1993. - V. 294. - № 1-2. - P. 1-9.

321. Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A., Trofimov O.V., Observation of the Stranski-Krastanow mechanism during the ultrathin Mo film growth on the sapphire R-plane // Applied Surface Science. - 2023. - V. 637. - P. 157904.

322. Kirfel O., Muller E., Grutzmacher D., Kern K, Shape transformation of Ge quantum dots due to Si overgrowth // Physica E. - 2003. - V. 16. - № 3-4. - P. 602-608.

323. Lüth H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films / Fifth Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2010.

324. Eagelman D.J., Cerullo M., Dislocation-free Stranski-Krastanow Growth of Ge on Si(100) // Physical Review Letters. - 1990. - V. 64. - № 16. - P. 1943-1946.

325. Yam V., Thanh V. Le, Boucaud P., Débarre D., Bouchier D., Kinetics of the heteroepitaxial growth of Ge on Si(001) // Journal of Vacuum Science and Technology B. - 2002. - V. 20. - \mathbb{N}_{2} 3. - P. 1251-1268.

326. Knappe S., Elster C., Koch H., Optimization of niobium thin films experimental design // Journal of Vacuum Science and Technology A.- 1997. - V. 15. - № 4. - P. 2158-2166.

327. Malikov I.V., Mikhailov G.M., Epitaxial bilayered Nb-Mo (001) films: growth, characterisation and size effect in electron conductivity // Thin Solid Films. 2000. - V. 360. - P. 278-282.

328. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Об осцилляционной зависимости проводимости трехслойных структур Мо-Nb-Мо // Письма в ЖЭТФ. - 2000. - Т. 71. - № 12. - С. 730-735. 329. Шмидт В.В., Введение в физику сверхпроводников // М. - Наука. - 1982. - 238 с.

330. Bastian G., Gobel E.O., Zorin A.B., Schulze H., Niemeyer J., Weimann T., Bennett M.R., Singer K.E., Quasiparticle Interference Effects in a Ballistic Superconductor-Semiconductor-Superconductor Junction // Physical Review Letters. - 1998. - V. 81. - № 8. - P. 1686-1689.

331. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Fomin L.A., Joyez P., Pothier H., Esteve D., Olsson E., Signatures of ballistic transport in the magnetoresistance of nanostructures made of single-crystalline refractory metals // Nanotechnology. - 2002. - V. 13. - P. 226-230.

332. Gasparov V.A., Harutunian M.H., Precision Investigations of the Fermi Surface of Molybdenum // Physiica Status Solidi B. - 1979. - V. 93. - № 1. - P. 403-414.

333. Boubeta C.M., Menendez J.L., Costa-Kramer J.L., Garcia J.M., X Anguita J.M., Bescos B., Cebollada A., Briones F., Chernykh A.V., Malikov I.V., Mikhailov G.M., Epitaxial metallic nanostructures on GaAs // Surface Science. - 2001. - V. 482-485. - P. 910-915.

334. Mikhailov G.M., Chernykh A.V., Malikov I.V., Fomin L.A., Multiterminal epitaxial tungsten nanostructures on MgO/GaAs(001) substrates: Temperature effects in ballistic electron transport // Journal of Applied Physics. - 2022. - V. 132. - № 16. - P. 164304.

335. Fork D.K., Nashimoto K., Geballe T.H., Epitaxial YBa2Cu3O7-δ on GaAs(001) using buffer layers // Applied Physics Letters. - 1992. - V. 60. - № 13. - P. 1621-1623.

336. Mudiyanselage K., Nadeem M.A., Raboui H.A., Idriss H., Growth, characterization, and stability testing of epitaxial MgO (100) on GaAs (100) // Surface Science. - 2020. - V. 699. - P. 121625.

337. Blaikie R.J., Cumming D.R.S., Cleaver J.R.A., Ahmed H., Nakazato K., Electron transport in multiprobe quantum wires anomalous magnetoresistance effects // Journal of Applied Physics. - 1995. - V. 78. - № 1. - P. 330-343.

338.Thornton T.J., Ballistic transport in GaAs quantum wires-A short history // Superlattices and Microstructures. - 1998. - V. 23. - № 3-4. - P. 601-610.

339. Ueda Y., Hashimoto E., Kino T., Ballistic Electron Transport Characteristics in High-Purity Aluminum Single Crystals // Physics Status Solidi A. - 1998. - V. 167. - P. 513-519.

340. Fomin L.A., Malikov I.V., Mikhailov G.M., The study of magnetic contrast size dependence in epitaxial Iron nanostructures // Physics of Low-Dimensional Structures. - 2003. - V. 3/4. - P. 93-96.

341. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M., Magnetic Epitaxial Nanostructures from Iron and Nickel // International Journal of Nanoscience. 2004. - V. 3. - № 1-2. - P. 51-57.

342. Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю., Калач К.М., Пяткин С.В., Михайлов Г.М., Исследование морфологии и магнитного контраста поверхности эпитаксиальных ферромагнитных структур // Поверхность. - 2008. - Т. 2. - С. 27-32.

344. Чигарев С.Г., Фомин Л.А., Маликов И.В., Михайлов Г.М., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М., Анизотропное магнитосопротивление эпитаксиальной монокристаллической пленки Fe (001) наноразмерной толщины // Радиотехника и электроника. - 2010. - Т. 55. - № 1. - С. 120-126.

345. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M., Epitaxial Ni films for ballistic ferromagnetic nanostructures // Thin Solid Films – 2010. - V. 519. - № 1. - P. 527-535.

346. Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю., Михайлов Г.М., Магнитное строение и магнетосопротивление эпитаксиальных микроструктур из железа: влияние формы и магнитной кристаллографической анизотропии // Микроэлектроника. - 2008. - Т. 37. - № 5. - С.1-14.

347. Fomin L.A., Malikov I.V., Pyatkin S.V., Mikhailov G.M., The micromagnetic ground states in epitaxial Fe (001) microstructures // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2010. - V. 322. - № 7. - P. 851-857

348. Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., I.V.Malikov, G.M. Mikhailov, Micromagnetic states in Fe(001) rectangular epitaxial microstructures: The effect of magnetic anisotropy and aspect ratio // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2013. - V. 330. - P. 6-11.

349. V.Yu. Vinnichenko, L.A. Fomin, Malikov I.V., Mikhailov G.M., Size and orientation effect on micromagnetic states in rectangular epitaxial Fe (011) microstructures // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2015. - V. 385. - P. 451-456.

350. Sandstrom P., Svedberg E.B., Birch J., Sundgren J.-E., Structure and Surface Morphology of Epitaxial Ni Films Grown on MgO(111) Substrates: Growth of High Quality Single Domain Films // Journal of Crystall Growth. - 1999. - V. 197. - № 4. - P. 849-857.

351. Bialas H., Heneka K., Epitaxy of fcc metals on dielectric substrates // Vacuum. - 1994. - V. 45. - № 1. - P. 79-87.

352. Velev J., Sabirianov R.F., Jaswal S.S., Tsymbal E.Y., Ballistic Anisotropic Magnetoresistance // Physical Review Letters. - 2005. - V. 94. - № 4. - P. 127203.

353. Mott N.F., The electrical conductivity of transition metals // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. - 153(880) (1936) 699-717.

354. McGuire T., Potter R., Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys // IEEE Transactions on Magnetics.- 1975. - V. 11. - № 4. - P. 1018-1038.

355. Smit J., Magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures // Physica (Amsterdam). 1951. - V. 16. - № 6. - P. 612-627.

356. Bochi G., Hug H.J., Paul D I., Stiefel D I., Moser A., Parashikov I., Güntherodt H.-J., O'HandleyR.C., Magnetic Domain Structure in Ultrathin Films // Physical Review Letters. 1995. - V. 75. - № 9. - P. 1839-1842.

357. Hong K., Giordano N., Approach to mesoscopic magnetic measurements // Physical Review B. - 1995. - V. 51. - № 15. - P. 9855-9862.

358. Rijks Th.G.S.M., Coehoorn R., de Jong M.J.M., de Jonge W.J.M., Semiclassical calculations of the anisotropic magnetoresistance of NiFe-based thin films, wires, and multilayers // Physical Review B. - 1995. - V. 51. - № 1. - P. 283-291.

359. Huang J.C.A., Yu C.C., Lee C.H., Biaxial exchange anisotropy in PtMn/Ni₈₀Fe₂₀(110) bicrystal films // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 87. - № 9. - P. 4921.

360. Neel L., Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif // Annales de l'Université de Grenoble. - 1946. - V. 22. - P. 299-343.

361. Bruno P., Bayreuther G., Beauvillain P., Chappert C., Lugert G., Renard D., Renard J.P., Seide J., Hysteresis properties of ultrathin ferromagnetic films // Journal of Applied Physics. - 1990. - V. 68. - № 11. - P. 5759-5766.

362. Chernykh A.V., Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A. Iron island films on sapphire grown by pulsed laser deposition with in situ electrical resistance monitoring // Applied Surface Science. -2023. - V. 610. - P. 155471.

363. Aziz M.J., Film growth mechanisms in pulsed laser deposition // Applied Physics. A. 2008. - V. 93. - № 3. - P. 579-587.

364. Jubert P.-O., Fruchart O., Meyer C., Nucleation and surface diffusion in pulsed laser deposition of Fe on Mo(110) // Surface Science. - 2003. - V. 522/ 1-3. - P. 8-16.

365. Kaiser N., Review of the fundamentals of thin-film growth // Applied Optics. - 2002. - V. 41. - No 16. P. 3053-3060.

366. Fahsold G., Priebe A., Pucci A., Preparation of smooth Fe (001) on MgO(001) // Applied Physics A. - 2001. - V. 73. - № 1. - P. 39-43.

357. Kim C., Chung Y., First-principles study on atomistic behaviors and magnetism of physisorpted Co and Fe atoms on MgO(001) surface // Proceedings of INTERMAG 2006 - IEEE International Magnetics Conference. - 2006.

368. Kim C., Chung Y., First-principles study on atomistic behaviors and magnetism of physisorpted Co and Fe atoms on MgO(001) surface // IEEE Transactions on Magnetics. - 2006. - V. 42. - № 10. - P. 3174-3176.

369. Jamnig A., Sangiovanni D.G., Abadias G., Sarakinos K., Atomic-scale diffusion rates during growth of thin metal films on weakly-interacting substrates // Science Reports. - 2019. - V. 9. - № 1. - P. 6640.

370. Shen J., Gai Z., Kirschner J., Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition // Surface Science Reports. - 2004. - V. 52. - P. 163-218.

371. Colin J., Jamnig A., Furgeaud C., Michel A., Pliatsikas N., Sarakinos K., Abadias G, In Situ and real-time nanoscale monitoring of ultra-thin metal film growth using optical and electrical diagnostic tools // Nanomaterials. - 2020. - V. 10. - № 11. - P. 2225.

372. Kittel Ch., Physical theory of ferromagnetic domains // Review of Modern Physics. - 1949. - V. 21. - № 4. - P. 541- 583.

373. Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.М., Окисление никеля на воздухе с образованием тонких плёнок // Вестник ЮурГУ. - 2005. - Т. 10. С. 34-40.

374. Lopez-Beltran A.M., Mendoza-Galvan A., The oxidation kinetics of nickel films studied by spectroscopic ellipsometry // Thin Solid Films. - 2006. - V. 503. - № 1-2. - P. 40-44.

375. Kang H.C., Seo S.H., Jang H.W., Kim D.H., Noh D.Y., Two stage oxidation in epitaxial Ni (111)/GaN (0001) thin films // Applied Physics Letters. - 2003. - V. 83. - № 11. - P. 2139-2141.

376. Маликов И.В., Березин В.А., Фомин Л.А., Михайлов Г.М., Геометрические эффекты в вольт-амперной зависимости крестообразной МДМ-структуры Ni/NiO/Fe // Микроэлектроника. - 2018. - Т. 4. - № 3. - С. 205-211.

377. Gaziewicz M., Grochowski J., Borysewicz M., Kaminska E., Domagala J.Z., Rzodkewicz W., Witkowski B.S., Golaszewska K., Kruszka R., Ekielski M., Piotrowska A., Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering // Optica Applicata. - 2011. - V. XLI. - № 2. - P. 431-440.

378. Ruzmetov D., Ramanathan S., Metal-Insulator Transition in Thin Film Vanadium dioxide in Thin Film Metal Oxides // Boston: Springer. - 2010. - P. 51-94.

379. Pergament A.I., Malinenko V.P., Aleshina I.A., Kazakova E.I., Koldin N.A., Electrical Switching in Thin Film Structures Based on Molibdenum Oxides // Journal of Experimental Physics. - 2014. - V. 2014. - № 4. - P. 951297.

380. Семенов А.А., Усанов Д.А., Вольт-амперные характеристики структур металлокисел-окисел-металл с несколькими участками отрицательного дифференциального сопротивления // Письма в ЖТФ. - 2008. - Т. 34. - № 18. - С. 9-13

381. Slonczewski J.C., Current-driven excitation of magnetic multilayers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1996. - V. 159. - № 1-2. - P. L1-L3.

382. Berger L., Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current // Physical Review B. - 1996. - V. 54. - № 13. - P. 9353-9358.

383. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М., Эллиот Р.Дж., Спин-инжекционный механизм перемагничивания и гистерезис тока в магнитных переходах // Письма в ЖЭТФ. - 2002. - Т. 76. - № 3. - С. - 189-193.

384. Фомин Л.А., Маликов И.В., Калач К.М., Пяткин С.В., Зильберман П.Е., Михайлов Г.М., Переключение направленности круговой намагниченности квадратных эпитаксиальных микроструктур Fe (001) спин-поляризованным током // Микроэлектроника. - 2013. - Т. 42. - № 5. С. 383-387.

385. Soulen R.J. Jr., Osofsky M.S., Nadgorny B., Ambrose T., Broussard P., Cheng S.F., Byers J., Tanaka C.T., Nowack J., Moodera J.S., Laprade G., Barry A., Coey M.D., Andreev reflection: A new means to determine the spin polarization of ferromagnetic materials // Journal of Applied Physics. - 1999. - V. 85. - № 8. - P. 4589-4591.

386. Маликов И.В., БерезинВ.А., Фомин Л.А., Михайлов Г.М., Эпитаксиальный рост слоев Fe₃O₄ на С-плоскости монокристаллического сапфира методом импульсного лазерного осаждения // Неорганические материалы. - 2019. - Т. 55. - № 1. С. 44-51.

387. Маликов И.В., БерезинВ.А., Фомин Л.А., Черных А.В., Эпитаксиальные пленки Fe₃O₄, выращенные методом импульсного лазерного осаждения на R-плоскости сапфира // Неорганические материалы. - 2020. - Т. 56. - № 2. - С. 1-8.

388. Zhang X., Yang S., Yang Z., Xu X., Kinetics and intermediate phases in epitaxial growth of Fe₃O₄ films from deposition and thermal reduction // Journal of Applied Physics. - 2016. - V. 120. - N_{2} 8. - P. 085313.

389. Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Sun X.C., Nikles D.E., Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe_{3- δ}O₄ nanoparticles // Journal of Applied Physics. - 2004. - V. 95. - No 11. - P. 7540-7542.

390. Greullet F., Snoeck E., Tiusan C., Hehn M., Lacour D., Lenoble O., Magen C., Calmel L., Large Inverse Magnetoresistance in Fully Epitaxial Fe/Fe₃O₄/MgO/CoFe/Fe₃O₄/MgO/Co Magnetic Tunnel Junctions // Applied Physics Letters. - 2008. - V. 92. - № 5. - P. 053508.

391. Wu H.-C., Syrlybekov A., Mauit O., Mouti A., Coileain C.O., Abid M., Abid M., Shvets I.V., Magnetic and Transport Properties of Epitaxial Stepped Fe₃O₄ (100) Thin Films // Applied Physics Letters. - 2014. - V. 105. - N_{2} 13. - P. 132408.

392. Tiusan C., Faure-Vincent J., Bellouard C., Hehn M., Jouguelet M, Schuhl A., Interfacial Resonance State Probed by Spin-Polarized Tunneling in Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions, Physical Review Letttrs. 2004. - V. 93. - № 10. - P. 106602.

393. Celotto S., Eerenstein W., Himba T., Characterization of anti-phase boundaries in epitaxial magnetite films // Eur. Phys. J. B. - 2003. - V. 36. - № 2. - P. 271-279.

394. Fonin M., Pentcheva R., Dedkov Yu.S., Sperlich Yu.S., Vyalikh D.V., Scheffler M., Rüdiger U., Güntherodt G., Surface electronic structure of the Fe₃O₄(100): Evidence of a half-metal to metal transition // Physical Review B. - 2005. - V. 72. - N_{2} 10. - P. 104436.

395. Лузанов В.А., Веденеев А.С., Козлов А.М., Николаев С.Н., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Черноглазов К.Ю., Бугаев А.С., Пленки магнетита на поверхности сапфира, полученные методом диодного высокочастотного распыления // Радиотехника и электроника. - 2014. - Т. 59. - № 9. С. 944-946.

396. Malikov I.V., Berezin V.A., Fomin L.A., Perevozchikova Yu.A., Bannikova N.S., Patrakov E.I., Naumova L.I., Semiannikova A.A., Milyaev M.A., Korenistov P.S., Marchenkov V.V., Structure and magnetic properties of the Co₂FeAl and Co₂NiSi Heusler alloy films // Journal of Physics; Conference Series. - 2020. - V. 1686. - № 1. - P. 012043.

397. Raquet B., Viret M., Sondergard E., Cespedes O., Mamy R., Electron-magnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets // Physical Review B. - 2002. - V. 66. - № 2. - P. 024433.

398. Belmeguenai M., Zighem F., Roussigné Y., Chérif S-M., Moch P., Westerholt K., Woltersdorf G., Bayreuther G., Microstrip line ferromagnetic resonance and Brillouin light scattering investigations of magnetic properties of Co_2MnGe Heusler thin films // Physical Review B. - 2009. - V. 79. - No 2. - P. 024419.

399. Geiersbach U., Bergmann A., Westerholt K., Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu₂MnAl, Co₂MnSi, Co₂MnGe and Co₂MnSn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2002. - V. 240. - № 1-3. - P. 546-549.

400. Менушенков В.П., Горшенков М.В., Савченко Е.С., Щетинин И.В., Савченко, А.Г., Формирование высококоэрцитивного состояния в сплаве Fe₂NiAl в процессе распада твердого раствора при закалке из жидкого состояния и последующем отжиге // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2017. - Т. 8. - С. 46-31.

401. Chai Y.W., Kimura Y., Nanosized precipitates in half-Heusler TiNiSn alloy // Applied Physics Letters. - 2012. - V. 100 - № 3. - P. 033114.

402. Malikov I.V., Fomin L.A., Berezin V.A., Magnetic anisotropy and morphology of Co_2FeA1 films grown on sapphire surface and microstructures made from them // Ferroelectrics. - 2020. - V. 559. - N_{2} 1. - P. 150-161.

403. Фомин Л.А., Маликов И.В., Березин В.А., Магнетосопротивление пленок Co₂FeAl на А-плоскости сапфира // Поверхность. - 2022. - Т. 7. - С. 11-15.

404. Yako H., Kubota T., Takanashi K., Anisotropic Magnetoresistance Effect in Co₂(Fe–Mn) (Al–Si) Heusler Alloy Thin Film // IEEE Transactions on Magnetics. - 2015. - V. 51. - № 11. - P. 2600403.

405. Yang F.J., Sakuraba Y., Kokado S., Kota Y., Sakuma A., Takanashi K., Anisotropic magnetoresistance in $Co_2(Fe,Mn)$ Si Heusler epitaxial films: A fingerprint of half-metallicity // Physical Review B. - 2012. - V. 86. - N_2 2. - P. 020409.

406. Toyama R., Kushwaha V.K., Sasaki T.T., Iwasaki Y., Nakatani T., Sakuraba Y., Combinatorial optimization for high spin polarization in Heusler alloy composition-spread thin films by anisotropic magnetoresistance effect // APL Materials. - 2023. - V. 11. - N_{2} 10. - P. 101127.

407. Sato T., Kokado S., Tsujikawa M., Ogawa T., Kosaka S., Shirai M., Tsunoda M., Signs of anisotropic magnetoresistance in Co₂MnGa Heusler alloy epitaxial thin films based on current direction // Applied Physics Express. - 2019. - V. 12. - № 10. - P. 103005.

408. Khan E., Johnson D.D., Suresh K.G., Alam A., Half-metallic Co-based quaternary Heusler alloys for spintronics: Defect- and pressure-induced transitions and properties // Physical Review B. - 2016. - V. 94. - № 18. - P. 184102.

409. Zhang X.M., Wang W.H., Liu E.K., Liu G.D., Liu Z.Y., Wu G.H., Influence of tetragonal distortion on the topological electronic structure of the half-Heusler compound LaPtBi from first principles // Applied Physics Letters. - 2011. - V. 99. - № 7. - P. 071901.

410. Hirohata A., Kurebayashi H., Okamura S., Kikuchi M., Masaki T., Nozak T., Tezuka N., Inomata K., Structural and magnetic properties of epitaxial L2₁-structured Co₂(Cr, Fe)Al films grown on GaAs(001) substrates // Journal of Applied Physics. - 2005. - V. 97. - N_{2} 10. - P. 103714.

411. Rai D.P., Lalrinkima, Lalhriatzuala, Fomin L.A., Malikov I.V., Sayede A., Ghimire M.P., Thapa R.K., Zadeng L., Pressure dependent half-metallic ferromagnetism in inverse Heusler alloy Fe₂CoAl: a DFT+U calculations // RSC Advances. - 2020. - V. 10. - P. 44633-44640.

412. Malikov I.V., Fomin L.A., Berezin V.A., Chernykh A.V., Rai D.P., Mikhailov G.M., Study of the Fe₂CoAl heusler alloy films growth on the R-plane sapphire substrate by scanning probe microscopy // Ferroelectrics. - 2019. - V. 541. - N_{2} 1. - P. 79-92.

Настоящая работа выполнена В Институте Проблем Технологии Микроэлектроники и Особочистых Материалов Российской Академии Наук. Автор благодарен сотрудникам института за сотрудничество и помощь в выполнении работы, за обсуждение научных результатов на общеинститутских семинарах и Ученых Советах, особенно М.Ю. Барабаненкову, В.И. Корепанову, Д.В. Рощупкину, О.В. Феклисовой и Е.Б. Якимову у за ценные советы. Также хочется выразить благодарность коллегам за многолетнюю совместную работу Л.А. Фомину, В.А. Березину, А.В. Черных, Г.М. Михайлову, В.Ю. Винниченко, К.М. Калач. Особая благодарность С.В. Пяткину и Л.И. Апаршиной за неоценимую помощь в изготовлении наноструктур, А также Д.В. Иржак, О.Ф. Шахлевич, Б.А. Гнесину за помощь в рентгеновских исследованиях, В.В. Марченкову и В.П. Менушенкову за предоставленные мишени сплавов Гейслера.

Также хочу выразить большую признательность своей супруге Л.В. Маликовой за терпение, всемерную поддержку и помощь, а также моим родителям за жизнь и веру.