

УДК 62-408;538.97

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХРЕШЕТОК Cu/Co

© 2021 г. И. Г. Григоров^а, *, Л. Н. Ромашев^б, **

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: grigorov@ihim.uran.ru

**e-mail: romashev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 07.06.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 25.09.2020 г.

Измерения параметров шероховатости и фрактальной размерности поверхности сверхрешеток Cu/Co проведены методами сканирующей туннельной микроскопии. Фрактальный анализ поверхности сверхрешеток показал, что кривую фрактальной размерности можно условно разделить на два участка с разным наклоном в зависимости от шага сканирования. На кривой фрактальной размерности можно выделить два интервала, определяющих разнородные по морфологии группы объектов: фрактальную размерность зерен наноструктуры и фрактальную размерность микро рельефа поверхности. В этой связи параметры среднеквадратичной шероховатости рельефа поверхности и фрактальная размерность морфологии поверхности могут быть использованы в качестве количественных параметров при анализе структурных особенностей поверхности сверхрешеток на заключительной стадии их синтеза.

Ключевые слова: фрактальная размерность, среднеквадратичная шероховатость, сверхрешетки с гигантским магнитосопротивлением, сканирующая туннельная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021050101

ВВЕДЕНИЕ

Исследования структуры поверхности сверхрешеток на заключительной стадии их синтеза позволяет оптимизировать технологические условия для получения высококачественных образцов магнитных металлических сверхрешеток. Непосредственно контролировать процесс их выращивания можно, если использовать *in situ* метод, описанный в работе [1].

Известно, что сверхрешетки со сплошными ферромагнитными слоями (ФМ) обладают гигантским магнитосопротивлением (ГМС). Величина ГМС при комнатной температуре может достигать в полях, создаваемых в обычном электромагните, десятки процентов. Сверхрешетки с ультратонкими слоями ФМ-металла обладают уникальными магнитными и транспортными свойствами, что позволяет создавать на их основе сенсорные устройства для слабых магнитных полей [2–4].

Сверхрешетки можно выделить как класс материалов с искусственной периодической структурой. Они представляют собой многослойные системы, состоящие из чередующихся слоев ферромагнитных и неферромагнитных металлов

(например, Fe/Cr, Co/Ag, Co/Cu и др.), наследующих друг от друга одну и ту же кристаллическую структуру. Толщина отдельных слоев составляет обычно 1–15 нм, а общая толщина всей сверхрешетки 20–200 нм. Для ФМ-сверхрешеток с ультратонкими слоями, в данном случае Co и Cu, толщина слоев составляет до 15 Å. Металлы-компоненты сверхрешетки выбираются таким образом, чтобы можно было обеспечивать согласование кристаллической структуры соседних слоев на атомном уровне и получить (по возможности) идеальные межслойные границы [5]. В настоящее время для исследования поверхности твердых тел с очень малым значением шероховатости эффективно используют методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [6, 7]. Однако практика показывает, что нельзя представить свойства шероховатости поверхности одним конкретным числом на всех масштабных уровнях [8, 9].

В цель работы входило показать на примере сверхрешеток Co/Cu возможность двух подходов в метрологии поверхности по данным СЗМ: в терминах классической статистики и фрактальной геометрии.

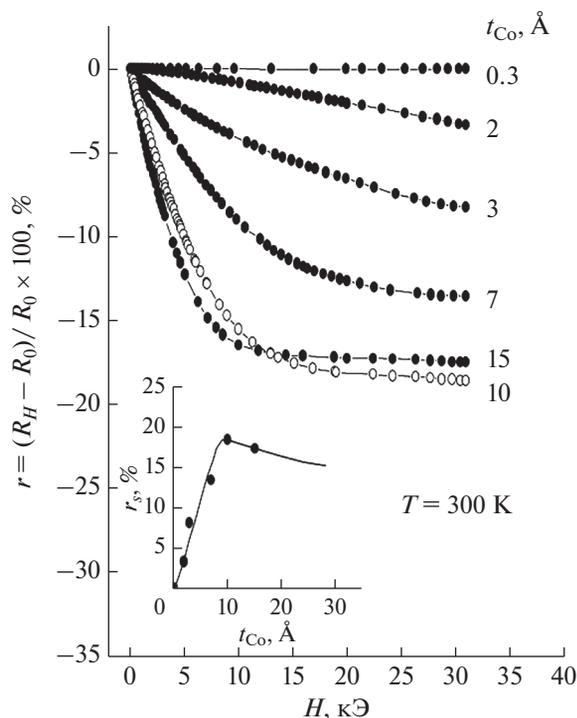


Рис. 1. Магнитосопротивление (r) сверхрешеток $\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co при $T = 300 \text{ K}$. На вставке: магнитосопротивление (r) в магнитном поле $H = 32 \text{ кЭ}$ [3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сверхрешетки с ультратонкими слоями кобальта были синтезированы на магнетронной установке MPS-4000-C6 (ULVAC), имеющей 6 магнетронов на постоянном токе для распыления мишеней различных металлов. В качестве подложек использовали монокристаллические пластины сапфира Al_2O_3 ($10\bar{1}2$) размером $30 \times 30 \times 0.5 \text{ мм}$. Мощность магнетронного испарителя во время напыления была равна 100 Вт, давление аргона равнялось 0.1 Па, температура подложек во время напыления была комнатной.

На рис. 1 приведены полевые зависимости r — относительного магнитного сопротивления сверхрешетки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co , где Al_2O_3 — тип подложки, $\text{Cu}(80 \text{ \AA})$ — толщина буферного слоя, t — толщина слоя из Co в \AA , $\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})$ — толщина слоя из Cu , 30 — число чередующихся слоев Co/Cu и $\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ — толщина поверхностного слоя сверхрешетки. Номинальные толщины слоев определяли по скорости и времени напыления, и соответственно для слоев Co и Cu скорости равны 30 и 70 $\text{ \AA}/\text{мин}$ [3].

Исследования магнитных и магнитотранспортных свойств сверхрешеток Co/Cu показали, что толщина слоев Co существенно влияет на

формирование мультислойной наноструктуры и, следовательно, магниторезистивные свойства свехрешеток. Магнитосопротивление свехрешетки в процентном отношении (рис. 1) определяется по формуле

$$r = (R_H - R_0) / R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

где r — магнитосопротивление в %, R_H — электро-сопротивление в магнитном поле напряженностью H , R_0 — электросопротивление в отсутствие магнитного поля. Благодаря ГМС (20–30% при комнатной температуре) и его хорошей временной стабильности, магнитные металлические сверхрешетки стали перспективными базовыми материалами для высокочувствительных элементов в устройствах неразрушающего контроля, т.е. как сенсоры магнитного поля.

В работе использовались режимы измерения параметров рельефа поверхности сверхрешеток методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [6]. Измерения производились с помощью СММ2000Т при постоянном туннельном токе [9, 10]. Для исследования микрорельефа поверхности сверхрешеток был выбран размер поля сканирования поверхности со стороны в пределах от 0.5 до 1 мкм, который позволил наблюдать как зернистую микроструктуру рельефа поверхности, так и ее шероховатость [11]. Из рис. 2 следует, что микроструктура поверхности сверхрешеток $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$ с различной толщиной слоев Co имеет характерную для сверхрешеток с ГМС зернистую структуру [12] с размером зерен в диапазоне 10–50 нм. Следовательно, в поле сканирования могут находиться более 400 зерен, что вполне достаточно для достоверности статистических наблюдений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

В статье [7] приведена общая характеристика метрических и фрактальных параметров, а также аналитические выражения для многих из них в методе СЗМ. Приведенную в статье систему параметров для анализа поверхности твердых тел предложено использовать в качестве сертификата при аттестации пленок и материалов с очень малыми значениями шероховатости. Указанные параметры позволяют всесторонне характеризовать не только шероховатость поверхности, но и ее морфологические особенности.

Для исследования рельефа поверхности сверхрешеток с ультратонкими слоями кобальта ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA})$) были выбраны два параметра: среднеквадратичная шероховатость (амплитудный параметр) и фрактальная размерность (фрактальный параметр).

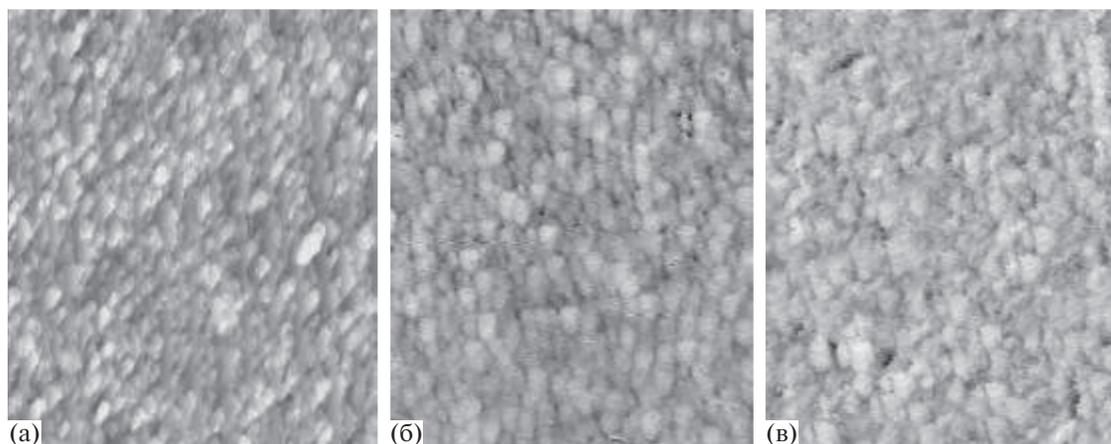


Рис. 2. СТМ-изображения поверхности размером 1×1 мкм сверхрешетки $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA}))$ с различными значениями t в \AA : а – 10, б – 3, в – 0.3.

$R_q(S_q)$ – среднеквадратичная шероховатость (root mean square roughness, ISO 4287/1) является определяющей характеристикой шероховатости и имеет метрическую размерность.

D_f – фрактальная размерность (fractal dimension) не является метрической и выражается безразмерным дробным числом, которое для поверхности в СЗМ лежит между числами 2 и 3. На практике целесообразно использовать термин “фрактальный параметр”, который в качестве интегральной количественной меры структурности объекта совместно с функциональными параметрами позволяет давать полное представление о структуре поверхности [7].

Установлено, что при изменении размеров области сканирования поверхности в методе СЗМ наблюдаются изменения значений параметров шероховатости [11]. Шероховатость поверхности можно характеризовать двумя масштабными параметрами: размерами зоны сканирования в плоскости (координаты x и y) и размером по высоте (координата z). В тех случаях, когда геометрические свойства объекта меняются с масштабом, а поверхность не описывается одной величиной фрактальной размерности, то используют понятие о неоднородных фракталах или мультифракталах [13].

Параметр R_q рельефа поверхности сверхрешетки определяли как по всему кадру сканирования, так и для наглядности по профилю (табл.

1), а параметр D_f поверхности сверхрешетки определяли только по всему кадру изображения (рис. 3 и табл. 2). В основе алгоритма расчета D_f поверхности лежит вариационный метод [7]. Вычисляется площадь кусочно-плоской поверхности, построенной путем аппроксимации поверхности треугольными плоскостями. Через точки графика, расположенных между двумя измерительными маркерами (рис. 4), методом наименьших квадратов проводится прямая и определяется ее наклон a и D_f .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Технология синтеза сверхрешеток включает в себя несколько последовательных операций. На первом этапе для уменьшения шероховатости поверхности подложки (до 0.8 нм) и улучшения ее структурного согласования с кристаллической структурой многослойной системы на подложку осаждают буферный слой меди толщиной 80 \AA . На втором этапе на буферном слое последовательно выращивают слои Со разной толщины (максимально до 15 \AA) и Си постоянной толщины 9.6 \AA . С увеличением числа пар слоев величина магниторезистивного эффекта сначала линейно возрастает, а при числе пар слоев более 16 практически уже не изменяется [5]. На конечной стадии формирования сверхрешеток Со/Си их поверхность покрывали защитным слоем Сг толщиной

Таблица 1. Параметры среднеквадратичной шероховатости (R_q) рельефа поверхности сверхрешетки $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ \AA})/[\text{Co}(t \text{ \AA})/\text{Cu}(9.6 \text{ \AA})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ \AA}))$

Толщина слоя Со, \AA	15	10	7	3	0.3
$R_q (\pm 0.1)$, нм площади	1.0–1.3	0.8–0.9	0.9–1.2	0.6–1.0	0.8–1.0
$R_q (\pm 0.1)$, нм профиля	1.9–2.1	0.7–1.0	1.1–1.2	0.8–1.2	1.2–1.3

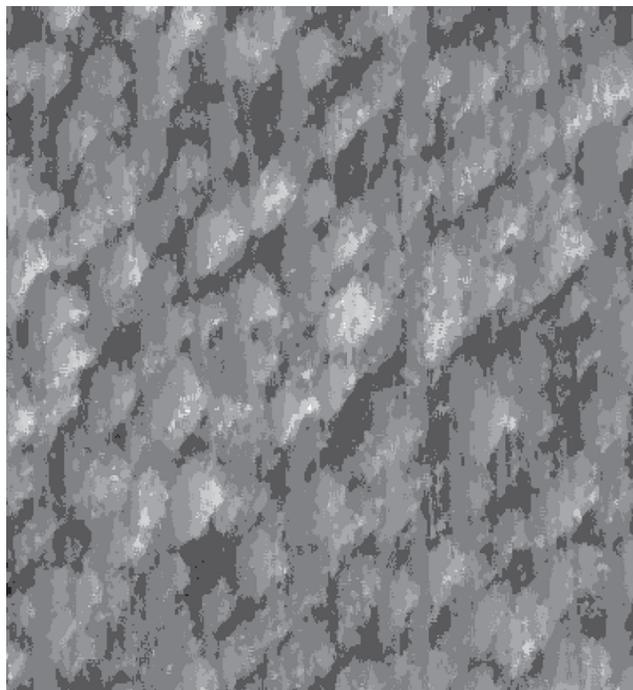


Рис. 3. Вид микроструктуры поверхности размером 0.5×0.5 мкм сверхрешетки Co–Cu с $t_{\text{Co}} = 10$ Å.

20 Å, который позволяет использовать данные образцы магнитных металлических сверхрешеток в качестве сенсоров независимо от внешних условий их применения. На практике контролировать процесс выращивания сверхрешеток на этапах роста ФМ-слоев можно только, если использовать *in situ* метод, описанный в работе [1]. Нанесение внешнего защитного слоя на заключительной стадии синтеза сверхрешеток не позволяет оценить реальный параметр шероховатости структуры многослойной системы. Данные R_q поверхностного защитного слоя могут дать лишь косвенную информацию о шероховатости ультратонких слоев структуры многослойной системы [2, 5].

В работе [14] рассмотрено несколько механизмов процесса роста, при котором кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно системы кристалл–подложка. Согласно данной работе, для реализации буферного и защитного слоев подходит механизм роста по Фольмеру–Веберу, который предполагает зарождение изолированных трехмерных



Рис. 4. Окно данных фрактального анализа (Area Fractal Analysis) ПО “Scan Master” CMM2000.

островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки. Для роста ФМ-слоев более справедлив механизм Франка–Ван дер Мерве, при котором рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев. Если предположить, что интерфейсная область между ФМ-слоями состоит из чередующихся между собой атомов Co и Cu, то шероховатость границы будет не больше 0.03 Å вследствие близких по значению атомных размеров Co (1.25 Å) и Cu (1.28 Å). Следовательно, суммарная шероховатость 30 слоев, как у сверхрешетки Cu/Co (1), при условии, что общее значение R_q является суммой значений шероховатости всех границ между ФМ-слоями, будет составлять приблизительно 0.9 Å.

Из табл. 1 следует, что минимальное значение параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co наблюдается для толщины слоя Co, равной 10 Å, что соответствует максимальному значению параметра r (рис. 1). Однако строгой зависимости между значениями параметров r для различных толщин слоев Co и R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co по данным, приведенным в табл. 1, не наблюдается.

Исследования, проведенные в работе [2], позволили выделить три участка толщин слоя Co: область $t_{\text{Co}} = 7–15$ Å со сплошными ФМ-слоями, кластерно-слоистые наноструктуры с толщиной слоя Co, равной 2 и 3 Å, и $t_{\text{Co}} = 0.3–1$ Å. Из работы [3] следует, что отсутствие сплошной границы между ферромагнитным и немагнитным слоями

Таблица 2. Параметры фрактальной размерности (D_f) поверхности сверхрешетки (1)

Толщина слоя Co, Å	15	10	7	3	0.3
D_f до 30 nm^2	2.06 ± 0.01	2.06 ± 0.01	2.10 ± 0.01	2.10 ± 0.01	2.10 ± 0.01
D_f после 30 nm^2	2.005 ± 0.001	2.005 ± 0.001	2.002 ± 0.001	2.002 ± 0.001	2.002 ± 0.001

ухудшает осциллирующее обменное взаимодействие электронов в сверхрешетке, поэтому величина ГМС уменьшается. Резкий спад время релаксации между толщинами слоя Co 7 и 3 Å характеризует промежуточную область кластеризации слоев кобальта, а при толщинах $t_{\text{Co}} = 0.3\text{--}1$ Å происходит дальнейшее измельчение кластеров Co в интерфейсных областях и снижение их концентрации в матрице Cu . В этой металлической среде наблюдается аномальная температурная зависимость электросопротивления, подобно тому, как это происходит в сплавах, обладающих эффектом Кондо. В тоже время возможность диффузии Co или Cu между соседними слоями должна мало изменять общее значение параметра R_q ультратонкой структуры из-за близких по значению атомных размеров Co и Cu .

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что в лучшем случае измерение параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки на конечном этапе ее синтеза позволит судить только лишь о влиянии режимов технологии осаждения химических элементов на формирование мультислойной наноструктуры сверхрешеток, но не о процессах и механизмах формирования сплошной ФМ-наноструктуры сверхрешеток.

На рис. 2 и 3 показано, как выглядят структурно-морфологические образования островков на поверхности защитного слоя сверхрешеток. Островки образуют структуру в виде зерен с очень малым значением шероховатости (табл. 1). Фрактальный анализ кадра поверхности (рис. 3) показал, что кривая D_f (табл. 2) имеет два участка с разным наклоном (рис. 4). На кривой D_f можно выделить две разнородных по морфологии группы: объекты в интервале до 30 нм^2 , которые задают фрактальную размерность зернистой наноструктуры поверхности сверхрешетки, и объекты в интервале размеров после 30 нм^2 , которые определяют D_f общей поверхности сверхрешетки. Минимальную D_f зернистой структуры 2.06 ± 0.01 имеют сверхрешетки с толщиной слоя из Co $10\text{--}15$ Å (табл. 2), что соответствует минимуму параметра R_q рельефа поверхности сверхрешетки Cu/Co для толщины слоя из Co 10 Å и максимальному значению параметра r . При этом невысокое значение параметра $D_f = 2.002 \pm 0.001$ в 30 нм^2 указывают на то, что по своей геометрии поверхность сверхрешеток представляет кусочно-гладкую плоскость с D_f , близкой к топологической размерности 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительно алгоритм вычисления фрактальной размерности поверхности (программа "Scan Master" [8]), который использовался в работе, был протестирован с использованием эффек-

тивного способа вычисления фрактальной размерности – клеточным алгоритмом (box covering algorithm) [8, 15] по профилю. Тестирование показало хороший результат совпадения данных вычисления фрактальной размерности поверхности.

В работе установлено, что значения R_q рельефа поверхности сверхрешетки (1) не могут дать какой-либо точной информации о параметрах R_q внутренних ультратонких слоев многослойной наноструктуры сверхрешеток, но дают возможность судить о суммарной R_q этой системы. Данную информацию можно использовать в дальнейшем при решении проблем метрологического обеспечения для качественного и количественного контроля процесса промышленного производства сверхрешеток.

Обобщая полученные результаты, можно сделать предположение, что параметры среднеквадратичной шероховатости рельефа и фрактальной размерности поверхности сверхрешетки могут быть использованы в качестве интегральной количественной меры структурности решеток при дальнейших исследованиях физической природы ГМС и связанных с ним уникальных магнито-транспортных свойств у многослойных наноматериалов (сэндвичей, сверхрешеток, клапанов). Актуальность разработок и совершенствования методик аттестации планарных наноструктур с повышенными функциональными характеристиками представляет не только научный, но и большой практический интерес, а мультифрактальность, наблюдаемая для сверхрешеток ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}(80 \text{ Å})/[\text{Co}(t \text{ Å})/\text{Cu}(9.6 \text{ Å})]_{30}/\text{Cr}(20 \text{ Å})$), позволит получить информацию не только о шероховатости поверхности сверхрешеток, но и информацию о морфологии их поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке по теме государственного задания № АААА-А19-119031890025-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтизин Р.З., Шуе К.-К., Шуе Ч.-Ж., Хасемва Ю., Сакурай Т., Цочг И.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 11. С. 9–14.
2. Ринкевич А.Б., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. // Сб. докл. IX Междунар. научно-тех. конф. М.: Изд-во ОАО ЦНИТИ Техномаш, 2003. С. 336.
3. Лобов И.Д., Кириллова М.М., Махнев А.А., Ромашев Л.Н., Королев А.В., Миляев М.А., Проглядо В.В., Банникова Н.С., Устинов В.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 1. С. 54.
4. Бабанов Ю.Б., Саламатов Ю.А., Устинов В.В., Мухамеджанов Э.Х. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1839.

5. Устинов В., Ромашев Л., Ринкевич А., Ювченко А., Бурханов А. // Практика приборостроения. 2002. № 1. С. 56.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва: Техносфера, 2004. 144 с.
7. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 9. С. 27.
8. Уайтхауз Д. Метрология поверхностей. Принципы, промышленные методы и приборы. Долгосрочный: Издательский Дом "Интеллект", 2009. 472 с.
9. Логинов Б.А. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия: учебное методическое пособие. Москва: МИФИ, 2008. 224 с.
10. Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 11. С. 47.
11. Новиков В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 5. С. 109.
12. Lawler J.F., Schad R., Jordan S., Van Kempen H. // J. Magnetism and Materials. 1997. V. 165. P. 224.
13. Хлюпин А.Н., Динариев О.Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 17.
14. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. центр "Академия", 2005. 192 с.
15. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. в // Материаловедение. 2016. № 6. С. 16.

Multifractal Structure of the Surface Superlattices of Cu/Co

I. G. Grigorov^{1,*}, L. N. Romashev^{2,**}

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Yekaterinburg, 620990 Russia*

²*Institute of Metal Physics UB RAS, Yekaterinburg, 620990 Russia*

**e-mail: grigorov@ihim.uran.ru*

***e-mail: romashev@imp.uran.ru*

Measurements of roughness parameters and fractal dimension of Cu/Co superlattices surface were carried out by scanning tunneling microscopy. Fractal analysis of the superlattice surface showed that the fractal dimension curve can be divided into two sections with different slopes depending on the scanning step. On the fractal dimension curve, two intervals can be distinguished that define groups of objects that are heterogeneous in morphology: the fractal dimension of the nanostructure grains and the fractal dimension of the surface microrelief. In this regard, the parameters of the root-mean-square roughness of the surface relief and the fractal dimension of the surface morphology can be used as quantitative parameters for analyzing the structural features of the surface of superlattices at the final stage of their synthesis.

Keywords: fractal dimension, mean square roughness, superlattices with giant magnetoresistance, scanning tunneling microscopy.