

Магнитосопротивление электрохимически изготовленных никелевых наноконтактов с квантованной проводимостью

Р. Г. Гатиятов, С. А. Зиганшина, А. А. Бухараев¹⁾

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2007 г.

После переработки 31 июля 2007 г.

С использованием электрохимического метода формирования контактов атомарных размеров были получены наноконтакты никеля с квантованной проводимостью. В большинстве экспериментов величина скачков проводимости в отсутствие магнитного поля была кратна e^2/h . Максимальная величина магнитосопротивления достигала 210%. Проведенные вольт-амперометрические исследования позволили подобрать необходимые условия для формирования наноконтактов с гигантским магнитосопротивлением, а также выявить возможную причину отсутствия магнитосопротивления в некоторых электрохимически сформированных наноконтактах.

PACS: 73.63.Rt, 75.47.De, 75.47.Jn, 82.80.Fk

Проблема получения наноконтактов, в которых реализуется эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) при комнатной температуре, привлекает большое внимание в связи с потенциальной возможностью их использования в устройствах хранения и обработки информации или в качестве высокочувствительных магнитных сенсоров. Предполагается, что они могут стать основой для создания элементной базы спинтроники – нового перспективного направления современной электроники [1, 2].

Несколько лет тому назад были созданы ферромагнитные наноконтакты с ГМС в сотни и даже тысячи процентов при комнатной температуре. Они были получены путем электрохимического осаждения никеля между двумя никелевыми микропроводами, образующими Т-образную геометрию [3, 4].

На базе этих экспериментов была развита теория ГМС на основе механизма баллистического транспорта электронов через сверхузкую доменную стенку, локализованную в наноконтакте между ферромагнитными металлами, которая дала объяснение таких больших значений ГМС [5, 6]. Наиболее интересным представляется формирование наноконтактов атомарных размеров, так как в них величина ГМС максимальна [5, 6]. В настоящее время самым главным критерием, свидетельствующим о формировании контакта, состоящего всего из нескольких атомов, является квантование проводимости, которое заключается в ступенчатом (квантованном) изменении проводимости кратным кванту проводимости при изменении размеров наноконтакта [1]. В нано-

контактах размерами порядка 1 нм локализуется настолько узкая доменная стенка [7], что становится возможным баллистический транспорт электронов с сохранением ориентации спина при прохождении через наноконтакт. Магниторезистивный эффект на основе такого механизма транспорта электронов стали называть баллистическим магнитосопротивлением. Однако позднее, в целом ряде экспериментальных работ, было убедительно показано, что во многих случаях ГМС ферромагнитных наноконтактов обусловлено не баллистическим транспортом электронов, а магнитомеханическими эффектами (в первую очередь магнитострикцией) [8, 9, 10, 11]. За счет магнитострикции происходит смещение относительно друг друга “берегов”, между которыми сформирован наноконтакт (“наномостик”), и, как следствие, происходит значительное изменение его сопротивления под действием приложенного внешнего магнитного поля в силу деформации или разрыва контакта. В частности, нами с помощью атомно-силового микроскопа, совмещенного с электромагнитом, было показано, что под действием магнитного поля величиной в 250 Э изменение зазора между двумя никелевыми микропроводами, используемыми для получения наноконтакта, может составлять несколько десятков нанометров [10, 11]. В то же время в работе [11] нами было продемонстрировано, что ферромагнитные планарные структуры на основе нанопленок металлов с высокой адгезией к подложке характеризуются минимальными магнитомеханическими смещениями, не превышающими 1 нм, и, следовательно, наиболее пригодны для получения наноконтактов с баллистическим магнитосопротивлением. Однако даже

¹⁾e-mail: a_bukharaev@kfti.knc.ru

в подобных структурах не всегда удается наблюдать эффект ГМС [12, 13].

Из вышеизложенного следует, что достаточно большого магниторезистивного эффекта на основе механизма баллистического магнитосопротивления можно ожидать в ферромагнитном наноконтакте с квантованной проводимостью, который изготовлен в планарной структуре с высокой адгезией к подложке. Получению таких наноконтактов электрохимическим путем и посвящена настоящая работа.

Для формирования контактов атомарных размеров за основу был взята методика, предложенная в работе [14] для получения наноконтактов из Au, Ag и Cu. Электрохимическая ячейка с образцом располагалась между полюсами электромагнита. Максимальная напряженность магнитного поля, создаваемая в зазоре между полюсами, составляла величину в 3500 Э. Для определения сопротивления формируемой структуры и исследования ее магнитосопротивления использовалась компьютеризированная установка на базе 12-битного АЦП La2-USB, мультиметра Agilent 34410A и источника постоянного напряжения. Вольт-амперметрические исследования проводились на полярнографе "Экотест-ВА". С помощью трехэлектродной электрохимической ячейки и полярнографа можно контролировать окислительно-восстановительные реакции на одном из электродов (на рабочем электроде). Для этого прикладывается разность потенциалов между рабочим и вспомогательным электродами, линейно изменяющаяся со временем. Потенциал рабочего электрода измеряется относительно электрода сравнения, в качестве которого в настоящей работе использовался хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl).

Наноконтакты никеля изготавливались электрохимическим методом в структурах, представляющих собой две разделенные непроводящим зазором в 2–30 мкм медные площадки с предварительно электроосажденной на них пленкой Ni толщиной 15–25 мкм. Исходные медные площадки формировались в виде двух остроконечных треугольников (угол при вершине составлял 45°) путем химического растворения в насыщенном растворе хлорного железа медной фольги толщиной 20 мкм, зафиксированной на непроводящей подложке. За счет попадания хлорного железа под маску на краях площадок получался пологий спад шириной около 30 мкм. Поверхность исходной структуры изолировалась таким образом, чтобы незащищенными оставались только две смежные вершины медных треугольников с электроосажденным никелем (площадью не более 1 мм²), между которыми затем выращивался наноконтакт. Ра-

бочий раствор для формирования наноконтактов никеля содержал 5 · 10⁻² М NaCl, 6,25 · 10⁻³ М NiSO₄, 8 · 10⁻³ М HCl (pH ≈ 3) и продувался аргоном в течение 5–10 мин непосредственно перед проведением эксперимента для вытеснения растворенного в электролите кислорода. Для изготовления наноконтакта потенциал рабочего электрода (одной из смежных площадок структуры) устанавливался в диапазоне от –0,85 до –1 В (относительно Ag/AgCl), что соответствовало разности потенциалов источника напряжения в диапазоне 0,9–1,3 В и зависело как от сопротивления рабочего электролита, так и от сопротивления последовательно включенного резистора. Временная зависимость проводимости наноконтакта в процессе его формирования определялась путем измерения тока в цепи при фиксированной разности потенциалов источника напряжения.

В вышеописанных структурах были сформированы наноконтакты с квантованной проводимостью в диапазоне 1–40 электронных каналов проводимости (в единицах e^2/h). В большинстве экспериментов величина скачков проводимости в отсутствие магнитного поля была кратна кванту проводимости для ферромагнитных материалов e^2/h . Однако в таких наноконтактах, полученных путем электрохимического выращивания по методике [14], баллистического магнитосопротивления обнаружено не было. В отдельных экспериментах величина магнитного поля достигала 3 кЭ. При этом было обнаружено лишь анизотропное магнитосопротивление величиной всего в 0,04%, которое, вероятно, обусловлено пленкой никеля, нанесенной на подводящие площадки.

Для выяснения возможных причин отсутствия магнитосопротивления в полученных наноконтактах были проведены вольт-амперметрические исследования. В качестве объектов исследования выступали: тонкая медная микропроволока, высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) с электроосажденным тонким слоем никеля в несколько микрометров, а также образцы, в которых формировались наноконтакты. ВОПГ не обладает электрохимической активностью в рассматриваемой области потенциалов, однако является хорошим проводником. Регистрация вольт-амперных кривых осуществлялась в фоновом электролите 0,4 М NaCl с использованием в качестве вспомогательного электрода платиновой пластины.

На рис.1а представлена вольт-амперная кривая, полученная на исходной структуре, используемой для получения наноконтактов. В качестве рабочего электрода выступала одна из контактных площадок образца. Сравнение этой кривой (рис.1а) с вольт-

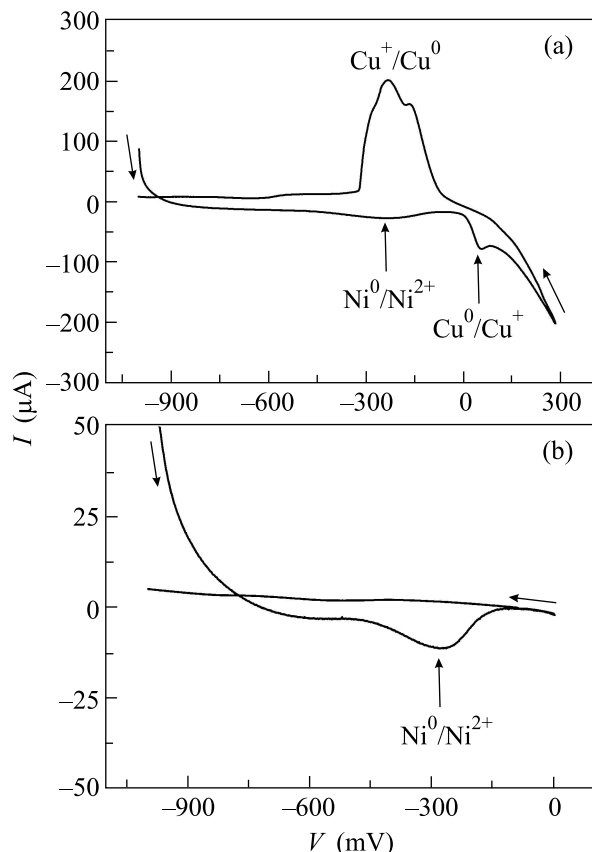


Рис.1. Циклические вольт-амперные кривые, полученные на структурах, используемых для выращивания наноконтактов, в виде двух никелированных медных площадок (фоновый электролит 0.4 М NaCl). В качестве рабочего электрода выступала одна из контактных площадок образца, а в качестве вспомогательного – платиновая пластина. Диапазоны потенциалов на рабочем электроде: (а) – от -1000 до 300 мВ, (б) – от -1000 до 0 мВ

амперными кривыми, полученными на ВОПГ с электроосажденной пленкой Ni и на микропроволоке Cu, показывает, что она является суперпозицией вольт-амперных кривых для никеля и меди. Так, волна на анодной ветви (рис.1а, нижняя кривая) при потенциале -250 мВ, согласно [15], соответствует электронному переносу $\text{Ni}^0 - 2e \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Волна окисления при потенциале 50 мВ обусловлена растворением меди ($\text{Cu}^0 - 1e \rightarrow \text{Cu}^+$) [15, 16]. На катодной ветви вольт-амперной кривой (рис.1а, верхняя кривая) присутствует большой пик, соответствующий восстановлению меди [15, 16]. Появление на вольт-амперных кривых, полученных на медных заготовках с пленкой никеля, волн окисления и восстановления меди, вероятно, связано с неоднородным растворением пленки никеля, которое приводит к появлению открытых участков меди, а так-

же наличие микротрещин в осажденной пленке никеля [16].

Таким образом, циклические вольт-амперные кривые, полученные на медных заготовках с никелевой пленкой, в которых формировались наноконтакты, включают в себя волны окисления/восстановления как никеля, так и меди. На основании этого можно предположить, что при изготовлении наноконтакта электрохимическим методом наряду с ионами никеля участвуют ионы меди, перешедшие в раствор с медной площадки, что, вероятнее всего, приводит к формированию немагнитного контакта, представляющего собой сплав Ni и Cu. Это объясняет отсутствие магнетосопротивления у наноконтактов, выращенных в таких структурах по методике [14].

Результаты вольт-амперометрических исследований в области потенциалов от -1 до 0 В на рабочем электроде представлены на рис.1б. Видно, что в этом диапазоне присутствует только волна окисления, соответствующая электронному переходу Ni, и не наблюдается растворения и осаждения Cu. Однако экспериментальная схема формирования наноконтактов электрохимическим методом, предложенная в работе [14], не позволяет создавать на смежных сторонах заготовки граничные условия в нужном диапазоне потенциалов. Создать необходимые граничные условия можно путем последовательного включения двух внешних резисторов по разные стороны от формируемого контакта. Правильным подбором величины сопротивления каждой из нагрузок можно добиться необходимых потенциалов осаждения/растворения на рабочем/вспомогательном электродах, соответственно (при заданной разности потенциалов источника напряжения), и тем самым существенно понизить вероятность попадания ионов меди в раствор.

С использованием видоизмененной нами схемы формирования контактов атомарных размеров (с двумя внешними резисторами) были получены квантовые наноконтакты с ГМС. На рис.2 представлена экспериментальная кривая квантования проводимости наноконтакта (на вставке), отражающая ступенчатое изменение его проводимости в процессе осаждения Ni, и соответствующая ей гистограмма проводимости. На рис.3 приведен полный цикл кривой магнетосопротивления для Ni наноконтакта, сформированного между двумя медными площадками с электроосажденной на них пленкой никеля. Данная кривая магнетосопротивления (рис.3) получена для наноконтакта никеля с исходной проводимостью, равной $4e^2/h$. Величина ГМС для него составила 210% (максимальное значение, зарегистрированное

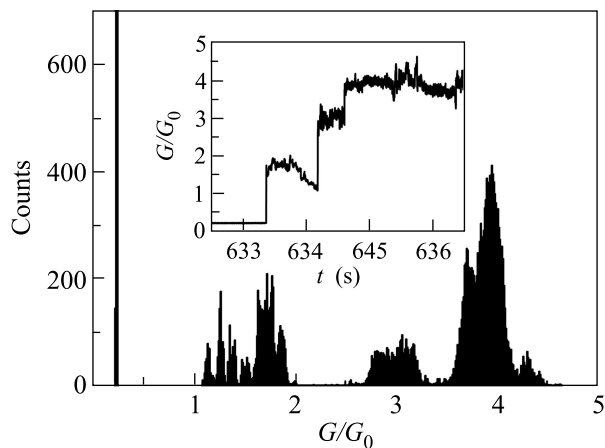


Рис.2. Гистограмма проводимости в единицах $G_0 = e^2/h$, соответствующая экспериментальной кривой квантования проводимости (представленной на вставке), полученной при формировании электрохимическим методом Ni наноконтакта между двумя никелированными медными площадками

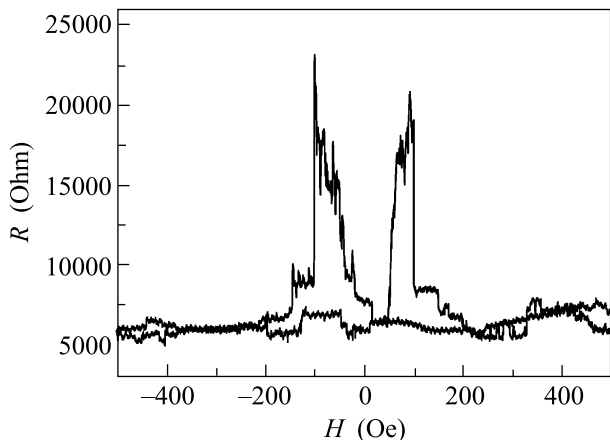


Рис.3. Кривая магнитосопротивления для наноконтакта никеля, сформированного электрохимическим методом между двумя никелированными медными площадками (величина ГМС составляет 210%)

для наноконтактов в наших экспериментах). Ранее нами было показано, что в подобных структурах за счет высокой адгезии ферромагнитной пленки к подложке вклад магнитомеханических эффектов минимален [11]. Из анализа кривой магнитосопротивления видно, что максимумы сопротивления при прямом и обратном проходах развертки магнитного поля разнесены почти на 200 Э. На наш взгляд, это связано с гистерезисом формирования доменной стенки в области наноконтакта, а не с магнитомеханическими эффектами, которые определяются величиной напряженности магнитного поля или его градиентом,

но практически не зависят от того, в какую сторону изменяется магнитное поле (из положительной области в отрицательную или наоборот). Объяснение таких аномально больших значений магнитосопротивления в никелевых наноконтактах может быть дано в рамках теории баллистического магнитосопротивления [5, 6], главным условием которой является сохранение ориентации спина электрона при прохождении через нанокontakt (баллистический транспорт). Для выяснения возможности реализации механизма баллистического магнитосопротивления в полученных наноконтактах с конечным числом каналов проводимости были проведены численные оценки поперечного размера наноконтакта и ширины доменной стенки, локализованной в области наносужения. Расчет поперечных размеров наноконтакта проводили по формуле, полученной Шарвином [1, 17]:

$$G = \frac{2e^2}{h} \left(\frac{k_F a}{2} \right)^2, \quad (1)$$

где h – константа Планка, k_F – волновой вектор Ферми, e – заряд электрона, a – радиус контакта. В нашем случае для наноконтакта с проводимостью, соответствующей $4e^2/h$, и величине волнового вектора Ферми для никеля в 1 \AA^{-1} [18] диаметр наноконтакта, вычисленный по формуле Шарвина, составляет величину приблизительно в 6 \AA . Согласно [7], в таком наноконтакте локализуется очень узкая доменная стенка, ширина которой сопоставима с поперечными размерами самого сужения. Длина свободного пробега для никеля составляет величину порядка 1 нм [18], что превышает оцененную нами ширину доменной стенки, локализованной в области наноконтакта, а следовательно, выполняется необходимое условие для реализации эффекта баллистического магнитосопротивления. Это позволяет предположить, что зарегистрированный эффект ГМС для наноконтактов, выращенных между двумя медными площадками с электроосажденной пленкой никеля, обусловлен баллистическим транспортом поляризованных электронов сквозь доменную стенку атомарных размеров, локализованную в области наноконтакта. С увеличением поперечного размера наноконтакта нами был зарегистрирован немонотонный спад величины магнитосопротивления, что согласуется с теорией баллистического магнитосопротивления [5, 6].

К сожалению, время стабильного существования электрохимически полученных наноконтактов с проводимостью, соответствующей всего нескольким электронным каналам, не превышало 2–4 мин.

Результаты вольт-амперометрии дают основание полагать, что отсутствие магнитосопротивления в наноконтактах, сформированных электрохимическим методом, связано с перекрыванием диапазонов растворения никеля и меди. Это, в свою очередь, приводит к попаданию их ионов в электролит и, как следствие, формированию сплава меди и никеля, для которого не выполняются необходимые условия для реализации баллистического магнитосопротивления. Поэтому для изготовления ферромагнитных наноконтактов электрохимическим методом желательнее, чтобы исходные структуры, между которыми формируется нанокontakt, были основаны только на одном типе проводника либо чтобы остальные проводники были электрохимически неактивны в диапазоне потенциалов формирования контакта.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что электрохимическим методом можно получать наноконтакты с квантованной проводимостью, демонстрирующими ГМС величиной в несколько сот процентов. Однако возможность получения магниторезистивных наноконтактов таким методом сильно зависит от состава электролита, а также от значений потенциалов растворения-осаждения для конкретной системы образец-электролит. В связи с этим проведение вольт-амперометрических исследований, на наш взгляд, является неотъемлемой частью экспериментов, связанных с электрохимическим изготовлением магниторезистивных наноконтактов. Они позволяют контролировать изменения состава рабочего электролита в процессе роста наноконтакта и подбирать оптимальные режимы электроосаждения или растворения для формирования беспримесных ферромагнитных наноконтактов.

Авторы выражают благодарность П.А. Бородину за помощь в создании установки для измерения магнитосопротивления. Работа выполнена при поддерж-

ке грантов: Российского фонда фундаментальных исследований (# 05-02-16550), # НШ-6213.2006.2, Президиума и ОФН РАН.

1. N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
2. I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma et al., *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
3. N. Garcia, G. G. Qiang, and I. G. Saveliev, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1785 (2002).
4. H. D. Chopra and S. Z. Hua, *Phys. Rev. B* **66**, 020403R (2002).
5. H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi et al., *Mater. Sci. Engin. B* **84**, 107 (2001).
6. L. R. Tagirov, B. P. Vodopyanov, and B. M. Garipov, *J. Magn. Mater.* **258–259**, 61 (2003).
7. P. Bruno, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2425 (1999).
8. W. F. Egelhoff, Jr., L. Gan, H. Ettetdgui et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 7554 (2004).
9. M. Gabureac, M. Viret, F. Ott et al., *Phys. Rev. B* **69**, 100401R (2004).
10. П. А. Бородин, А. А. Бухараев, Д. А. Бизяев и др., *Поверхность* **2**, 24 (2006).
11. Р. Г. Гатиятов, П. А. Бородин, А. А. Бухараев и др., *Письма в ЖТФ* **32**, 72 (2006).
12. J. J. Mallett, E. B. Svedberg, H. Ettetdgui et al., *Phys. Rev. B* **70**, 172406 (2004).
13. T. Konishi, M. Kiguchi, and K. Murakoshi, *Jap. J. Appl. Phys.* **45**, 2000 (2006).
14. S. Boussaad and N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2398 (2002).
15. M. Zhou, N. Myung, X. Chen et al., *J. Electroanal. Chem.* **398**, 5 (1995).
16. H. A. Ponte and A. M. Maul, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 641 (2002).
17. Ю. В. Шарвин, *ЖЭТФ* **21**, 655 (1965).
18. K. N. Altmann, N. Gilman, J. Hayoz et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137201 (2001).