

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка

---

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК  
Ni, Co, Fe, Cu, Ag, ЇХ СПЛАВІВ  
ТА БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ  
СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Монографія

За загальною редакцією професора В.Б.Лободи



Суми  
Університетська книга  
2013

УДК 539.216  
ББК 22.371.26  
Ф 50

Рекомендовано до друку вченою радою Сумського державного педагогічного університету ім. А.С. Макаренка (протокол № 8 від 25 березня 2013 р.)

Рецензенти:

*А.М. Чорноус*, доктор фізико-математичних наук, професор, проректор з наукової роботи СумДУ;

*О.Г. Пономарьов*, доктор фізико-математичних наук, ст. наук. співробітник ІПФ НАН України

Автори:

В.Б. Лобода, С.М. Хурсенко, Ю.О. Шкурдода, В.О. Кравченко, В.М. Коломієць, А.І. Салтикова

**Фізичні** властивості нанокристалічних плівок Ni, Co, Fe, Cu, Ф 50 Ag, їх сплавів та багатошарових плівкових систем на їх основі : [монографія] / за заг. ред. проф. В. Б. Лободи. – Суми : Університетська книга, 2013. – 309 с.

ISBN 978-966-680-667-6

Пропонована колективна монографія є першим результатом тривалих пошуків наукової школи з фізики тонких плівок Сумського державного педагогічного університету імені А.С. Макаренка в рамках комплексної теми «Дослідження структури і фізичних властивостей тонких металевих плівок», що вже більше 10 років виконується в лабораторії фізики тонких плівок при кафедрі фізики СумДПУ ім. А.С. Макаренка.

Для фахівців у галузі фізики тонких плівок, плівкового матеріалознавства, аспірантів і студентів фізичних спеціальностей ВНЗ відповідного профілю.

**УДК 539.216**  
**ББК 22.371.26**

ISBN 978-966-680-667-6

© Лобода В.Б., 2013  
© ТОВ «ВТД «Університетська книга», 2013

# З М І С Т

Список умовних позначень .....	6
ВСТУП .....	7
<b>РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ .....</b>	<b>10</b>
1.1. Отримання плівкових зразків .....	10
1.2. Методика дослідження електропровідності металевих плівок .....	17
1.3. Методика дослідження фазового складу та кристалічної структури плівкових зразків .....	20
1.4. Методика дослідження елементного складу .....	22
1.4.1. Метод рентгеноспектрального мікроаналізу .....	22
1.4.2. Метод вторинно-іонної мас-спектрометрії .....	25
1.5. Методика дослідження рельєфу і шорсткості плівок (метод атомно-силової мікроскопії) .....	28
1.6. Методика дослідження магніторезистивних властивостей плівкових зразків .....	31
1.6.1. Методика дослідження магнітоопору .....	31
1.6.2. Методика проведення магнітостатичних вимірювань .....	34
1.6.3. Методика вивчення доменної структури .....	35
<b>РОЗДІЛ 2. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК .....</b>	<b>38</b>
2.1. Процеси росту тонких плівок .....	38
2.2. Фізичні властивості Co, Ni, Cu, Fe та їх сплавів у масивному стані .....	41
2.3. Фазовий склад та кристалічна структура плівок Co, Ni, Cu, Fe та сплавів на їх основі .....	43
2.3.1. Плівкові сплави Ni-Cu .....	53

2.3.2. Плівкові сплави CoNi .....	58
2.3.3. Плівкові сплави FeNi .....	75
2.4. Визначення елементного складу сплавів методом рентгенівського мікроаналізу .....	76
2.5. Визначення елементного складу плівкових сплавів методом вторинної іонної мас-спектрометрії .....	85
2.6. Кристалічна структура та фазовий склад тришарових плівок .....	92
2.7. Дифузійні процеси в тришарових плівках Co/Cu(Ag)/Co .....	107
2.8. Дослідження топології поверхні методом АСМ ....	108

### **РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ**

<b>ПЛІВОК</b> .....	113
3.1. Теоретичні моделі розмірного ефекту в електропровідності плівок .....	113
3.2. Електрофізичні властивості плівок Co, Ni, Cu, Fe та сплавів на їх основі .....	117
3.3. Закономірності зміни електропровідності плівкових сплавів у процесі термостабілізації .....	126
3.4. Заліковування структурних дефектів у процесі відпалювання плівкових сплавів .....	135
3.5. Вплив температури на питомий опір та ТКО плівкових сплавів .....	144
3.6. Розмірні ефекти в електропровідності плівкових сплавів .....	149
3.7. Прогнозування теоретичних значень ТКО плівкових сплавів .....	160
3.8. Електропровідність багатошарових плівок .....	162
3.9. Температурні залежності питомого опору та ТКО тришарових полікристалічних плівок .....	165
3.10. Розмірний ефект в електропровідності тришарових плівок .....	174

### **РОЗДІЛ 4. МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ**

<b>ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ</b> .....	179
4.1. Особливості магнітного стану тонких плівок .....	179
4.2. Магнітоопір тонких плівок феромагнітних металів та їх сплавів .....	183

4.3. Ефект гігантського магнітоопору в багатошарових плівкових системах .....	204
4.4. Теоретичні моделі гігантського магнітоопору .....	211
4.5. Магнітоопір свіжосконденсованих тришарових плівок .....	215
4.6. Вплив температури відпалювання на магнітоопір тришарових плівок .....	238
4.7. Температурні залежності магнітоопору тришарових плівок .....	255
4.8. Вплив товщини немагнітного прошарку на амплітуду магніторезистивного ефекту тришарових плівок .....	261

<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>266</b>
---	------------

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- $a, a_0$  – параметр кристалічної решітки плівки і масивних зразків
- $F_i$  – функція Фукса
- $d, d_F, d_N$  – товщина плівки, товщина магнітного та немагнітного шару
- ГЦК – гранецентрована кубічна кристалічна решітка
- ГЦП – гексагональна щільно пакована кристалічна решітка
- $hkl$  – індекси Міллера
- $L$  – середній розмір кристалітів
- $R, \rho, \rho_0$  – електроопір, питомий опір зразків у плівковому та масивному стані
- ММП – мультишарова магнітна плівка
- $P$  – імовірності дзеркального розсіяння носіїв заряду на межі поділу шарів
- $Q$  – ймовірності проходження електрона з одного шару металу в інший без розсіяння
- $\Phi_m$  – розмірна функція
- $\alpha_m$  – зерномежовий параметр
- $T$  – температура, К
- $T_{\text{відп}}$  – температура відпалювання, К
- ТКО,  $\beta, \beta_0$  – термічний коефіцієнт опору плівки та масивного зразка
- $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв заряду
- $H, B$  – напруженість, індукція магнітного поля
- МО – магнітоопір
- АМО – анізотропний магнітоопір
- $\Delta R/R_0$  – величина магнітоопору
- $R_0$  – опір зразка в розмагніченому стані
- ГМО – гігантський магнітоопір
- $\beta_s =$  – коефіцієнт спінової асиметрії
- $H_C$  – коерцитивна сила
- $\omega$  – швидкість конденсації
- $J$  – густина струму

## ВСТУП

Вивчення фізичних властивостей тонких металевих плівок зумовлене як можливістю одержання результатів, що сприяли б розв'язанню ряду фундаментальних проблем фізики твердого тіла, так і перспективами їх практичного застосування. Використання тонкоплівкових систем дало значний поштовх прогресу в мікроелектроніці, техніці надвисоких частот, оптоелектроніці, оптиці та багатьох інших галузях сучасної науки та техніки. В останні роки значна увага приділяється вивченню тонких магнітних плівок, що викликане їх унікальними властивостями і відкриває нові можливості для їх застосування. Вивчення фізичних властивостей тонких магнітних плівок є комплексною проблемою, яка передбачає створення матеріалів із заданою мікроструктурою, встановлення взаємозв'язку між структурою та властивостями і як наслідок – створення плівкових матеріалів з властивостями, які задовольняють вимоги сучасного рівня розвитку техніки та технології.

Поряд зі створенням плівок чистих металів перспективним напрямком є одержання систем на основі сплавів. Перевага сплавів перед чистими металами полягає у тому, що зміною складу можна одержати матеріали з покращеними фізико-хімічними, механічними та експлуатаційними властивостями. Однак проблема розробки технології одержання плівкових сплавів заданого складу, структури та із необхідними властивостями на сьогодні вирішена не повністю. Літературні дані про особливості одержання, структуру, фізичні та захисні властивості, а також питання теорії випаровування сплавів у вакуумі найчастіше стосуються лише окремих закономірностей формування тих чи інших властивостей сплавів, і, у більшості випадків, на основі матеріалів, властивості яких добре вивчені в масивному стані. Розвиток науки і техніки та необхідність створення нових матеріалів визначає необхідність дослідження, систематизації та розробки єдиних принципів підходу до вирішення проблем технології одержання нових плівкових сплавів.

Зростання інтересу до вивчення плівкових об'єктів обумовлене також відкриттям явища гігантського магнітоопору (ГМО) у просторово-

модульованих системах, зокрема, у багат шарових плівкових структурах, що складаються із чергово нанесених шарів феромагнітних і немагнітних матеріалів та його застосуванням для розробки магнітних зчитуючих голівок, магнітних сенсорів, магніторезистивної пам'яті. Дослідження багат шарових плівок пов'язане також з тим, що вони можуть мати властивості, які не реалізуються в однорідних плівкових провідниках. Поглиблене вивчення фізичних властивостей нанокристалічних плівкових систем дає можливість отримати важливу інформацію, необхідну для розв'язання фундаментальних проблем фізики твердого тіла, та стимулює розвиток мікро- і оптоелектроніки, спінтроніки та інших галузей сучасної науки і техніки.

Основною особливістю електронного транспорту в багат шарових плівках, у порівнянні з одно шаровими, є взаємодія носіїв заряду з внутрішніми межами шарів. Незважаючи на велику кількість експериментальних та теоретичних досліджень у цій галузі, ряд фундаментальних питань залишається до кінця не з'ясованим. Так, існує необхідність у розробці та апробації теоретичних моделей розмірного ефекту в електропровідності багат шарових плівок, які б коректно враховували розсіювання носіїв заряду на межах зерен і поділу шарів та задовільно відповідали експерименту. На сьогодні також остаточно не встановлено, який з механізмів є домінуючим при формуванні амплітуди ефекту гігантського магнітоопору. Поряд з цим потребує встановлення взаємозв'язку електрофізичних і магніторезистивних властивостей, з одного боку, та дифузійних процесів і фазоутворенням – з іншого.

Отже, є очевидний науковий та практичний інтерес до фундаментальної проблеми фізики тонких плівок, яка пов'язана із комплексним дослідженням кристалічної структури, фазового складу, розмірної і температурної залежності повздовжнього та поперечного магнітоопору (МО), електроопору і термічного коефіцієнта опору (ТКО) одно- та багат шарових плівок. Такі дослідження відкривають широкі можливості для прогнозування поведінки електрофізичних та магніторезистивних властивостей багат шарових плівок зі зміною товщини шарів металу, структури, температури і величини зовнішнього магнітного поля.



**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження проводилися частково в рамках держбюджетних тем № 0104U000637 “Структура та фізичні властивості плівкових матеріалів з гігантським магнітоопором” (2004–2006 рр.), № 0107U002245 “Дослідження явища гігантського магнітоопору у багатошарових плівкових зразках” (2007–2009 рр.) та № 0111U002726 “Дослідження спінзалежного розсіювання електронів у багатошарових нанорозмірних структурах” (2010–2012 рр.) Міністерства освіти і науки України.

# РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ

## 1.1. Отримання плівкових зразків

*Отримання зразків плівкових сплавів.* Метод отримання плівкових сплавів випаровуванням і конденсацією у вакуумі інтенсивно розвивається і набуває широкого розповсюдження в різних галузях науки й техніки завдяки універсальності технології, високій продуктивності процесу, малій енергоємності, відсутності забруднення навколишнього середовища. Ці й ряд інших показників визначають конкурентоспроможність даного методу порівняно з іншими методами отримання плівкових сплавів (електроосадженням, плакіруванням, металізацією, розпиленням та ін.).

Якість отриманих плівок, відтворюваність їх функціональних властивостей, стабільність характеристик в різних умовах експлуатації суттєво залежать від закономірностей випаровування і конденсації. З літератури [1] відомо, що для одержання тонких плівок сплавів застосовуються 2 основні групи методів: 1) формування багатокomпонентних плівок безпосередньо на підкладці (розпилення окремих компонент; відпалювання багатшарових структур з дифузійним перемішуванням; насичення в парах); 2) використання масивних сплавів наперед заданого складу в якості вихідного металізатора (випаровування скінчених наважок; вибухове випаровування; випаровування в стаціонарних умовах).

Пряме випаровування сполук достатньо широко використовується в технології отримання багаткомпонентних плівок і покриттів завдяки своїй простоті з точки зору конструктивного вирішення. В той же час, при такому способі випаровування сплавів характер формування плівок і їх властивості визначаються фракціонуванням сплавів при їх випаровуванні, що приводить до зміни складу плівкового сплаву порівняно з вихідним.

Частина плівкових сплавів була одержана методом одночасної конденсації вихідних компонент (Ni та Co; Ni та Cu) при їх випаровуванні з двох

незалежних випарників [2], що дозволяло безпосередньо отримувати на підкладці плівковий сплав будь-якого складу.

Разом з цим для отримання частини сплавів CoNi використовувався метод випаровування сплавів наперед заданого складу. При цьому були враховані наступні міркування. Дані про фазову рівновагу "рідина-тверде тіло" в сплавах CoNi [3; 4] показують, що лінії ліквідуса та солідуса в цій системі практично співпадають для будь-якої концентрації компонент. Внаслідок цього можна не очікувати зміни хімічного складу при плавленні. Незначною є також відмінність між тиском парів металів при високих температурах, що також сприяє збереженню відповідності складу.

**Отримання багат шарових плівкових зразків** проводилось методом почергової роздільної конденсації чистих металів з двох незалежних джерел за методикою, описаною в [5], що дозволяло безпосередньо отримувати на підкладці багат шарові плівки з різними товщинами шарів.

Вибір методів випаровування металів-компонент плівкових сплавів і тришарових плівок обумовлювався такими фізичними властивостями матеріалів, як температура плавлення і тиск насиченої пари [6]. Так, для конденсації міді та срібла використовувався метод термічного випаровування. При цьому випаровувачами були стрічки з вольфрамової фольги товщиною 0,05 мм. Плівки Ni, Co та сплаву FeNi отримували методом електронно-променевого випаровування за допомогою електронної діодної гармати, схема якої представлена на рис. 1.1. Вона складається з анодного і катодного вузлів, механічно скріплених керамічними пластинами-ізоляторами. Висока напруга на анод гармати (до 3 кВ) подавалася за допомогою переполюсованного блоку живлення БП-100. Кобальт (або пермалой) прикріплювався до вольфрамового анода точковою зваркою. Розігрів анода до необхідної температури відбувався при його бомбардуванні розфокусованим пучком електронів, що вириваються з термокатоду (вольфрамовий дріт діаметром 0,3 мм). Чистота випаровуваних металів складала не менше ніж 99,98%.