

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кравченко Володимир Олексійович

УДК 539.216:544.003.26

**ФАЗОВИЙ І ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ І
МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ
НА ОСНОВІ Co, Fe ТА Ni**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному педагогічному університеті ім. А.С.Макаренка Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук, доцент
Лобода Валерій Борисович,
Сумський державний педагогічний університет
ім. А.С.Макаренка, професор кафедри фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Дехтярук Леонід Васильович,
Харківський державний технічний університет
будівництва та архітектури, професор кафедри фізики;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Береснев В'ячеслав Мартинович,
Харківський національний університет
імені В.Н.Каразіна, професор кафедри матеріалів
реакторобудування.

Захист відбудеться "24" вересня 2011 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий "18" серпня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.О.Журба

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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. В останні роки значна увага приділяється вивченню тонких магнітних плівок, що викликане низкою їх унікальних властивостей, зокрема, відкриттям явища гігантського магнітоопору в просторово-модульованих системах і багат шарових плівкових структурах, та його застосуванням для розробки магнітних зчитуючих голівок, магнітних сенсорів, магніторезистивної пам'яті.

Перспективним напрямом для приладобудування є використання магнітних плівок та багат шарових систем на основі бінарних сплавів феромагнітних металів (Co, Fe, Ni). Перевага сплавів перед чистими металами полягає у тому, що зміною їх 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, зокрема, на основі матеріалів, властивості яких добре вивчені в масивному стані. Як наслідок, проведення комплексних досліджень структури та електрофізичних властивостей бінарних сплавів на основі Co, Ni, Fe і впливу на них розмірних ефектів, температури, елементного складу та умов одержання є актуальною задачею як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження проводилися частково в рамках держбюджетних НДР № 0104U000637 “Структура та фізичні властивості плівкових матеріалів з гігантським магнітоопором” (2004-2006 рр.) та № 0107U002245 “Дослідження явища гігантського магнітоопору у багат шарових плівкових зразках” (2007-2009 рр.) Міністерства освіти і науки України.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є встановлення загальних закономірностей впливу розмірних і температурних ефектів, елементного складу, структурно-фазового стану, умов термообробки на електрофізичні (питомий опір, температурний коефіцієнт опору (ТКО)) та гальваномагнітні (величину магнітоопору (МО)) властивості тонких одношарових плівок сплавів CoNi і FeNi та тришарових структур на їх основі.

У відповідності з метою у роботі потрібно було вирішити наступні наукові задачі:

– розробити методика одержання плівкових сплавів у широкому діапазоні концентрацій компонент;

- дослідити структурно-фазовий стан плівкових сплавів CoNi та FeNi до і після термостабілізації в широкому інтервалі товщин і концентрацій;
- встановити загальні закономірності розмірних та температурних залежностей питомого опору, ТКО і МО плівкових сплавів з різним елементним складом;
- виявити вплив структурно-фазового стану та елементного складу плівок на їх електрофізичні та гальваномагнітні властивості; провести оцінку параметрів електроперенесення на основі теоретичних моделей розмірних ефектів в електропровідності;
- встановити закономірності у польових залежностях магнітоопору свіжоконденсованих та відпалених при різних температурах одношарових плівкових сплавів CoNi та FeNi і тришарових плівок на їх основі;
- вивчити вплив умов термообробки на величину та характер магніторезистивного ефекту в тришарових плівках CoNi/Cu(Ag)/FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co.

Об'єкт дослідження – розмірні, температурні та концентраційні ефекти в електрофізичних та гальваномагнітних властивостях плівкових нанокристалічних сплавів.

Предмет дослідження – електрофізичні (питомий опір та ТКО) і магніторезистивні властивості плівкових сплавів CoNi (в діапазоні концентрацій $0 < c_{Co} < 100$ мас.%), Fe₅₀Ni₅₀ та тришарових структур на їх основі в інтервалі товщин 5-200 нм і температур 100-700 К.

Виходячи із завдань, нами було вибрано наступні **методи одержання та експериментального дослідження зразків**: електронно-променева конденсація у високому вакуумі для одержання плівок; резистометрія в умовах впливу температури і магнітного поля; електронографія для дослідження фазового складу плівок; просвічуюча електронна мікроскопія для дослідження кристалічної структури плівок; вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС) та рентгенівський мікроаналіз для дослідження елементного складу.

Наукова новизна одержаних результатів:

В дисертаційній роботі були одержані наступні нові результати:

1. Знайшли подальший розвиток дослідження фазового стану плівкових сплавів CoNi і FeNi і при цьому показано:

- невідпалені плівки сплаву CoNi при вмісті Co менше 70 мас.% мають ГЦК-структуру, а при $c_{Co} \geq 80$ мас.% – ГЦП структуру; у відпалених плівках при $c_{Co} \leq 70$ мас.% зберігається ГЦК решітка, параметр якої збільшується зі збільшенням концентрації Co у відповідності з правилом Vegarda;
- при вмісті Co понад 70 мас.% плівки мають двофазний склад (ГЦК+ГЦП)-твердий розчин CoNi;
- плівки сплаву FeNi мають ГЦК-решітку з параметром $a=0,359-0,361$ нм.

2. Вперше показано, що в плівкових сплавах CoNi з ефективною товщиною $d < 15$ нм, які одержані на аморфних підкладках при $T=300$ К, спостерігається острівцева структура з середнім розміром острівців 1-2 нм у невідпалених та

20-25 нм у відпалених плівках, в залежності від ефективної товщини; для плівок характерна термічно активована провідність, вперше встановлена розмірна залежність енергії активації провідності.

3. Вперше встановлені температурні, розмірні та концентраційні залежності повздовжнього і поперечного МО одношарових плівок сплавів CoNi та FeNi, а також розмірні і концентраційні залежності коерцитивної сили; показано, що термостабілізуюче відпалювання приводить до збільшення МО у 3-10 разів у порівнянні з невідпаленими плівками.

4. Вперше показано, що у невідпалених системах (CoNi/Cu(Ag)/FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co) реалізується ефект ГМО до 2% при $T=150$ К; для систем CoNi/Cu/FeNi та CoNi/Cu/Co спостерігається лише поперечний МО при повній відсутності повздовжнього МО, термомагнітне відпалювання приводить до появи повздовжнього МО і переходу до анізотропного МО.

Практичне значення отриманих результатів. Фундаментальне значення отриманих у роботі результатів полягає в подальшому розвитку уявлень про вплив структурно-фазового стану, елементного складу та температури обробки на електрофізичні властивості тонких одношарових плівок та на ефект гігантського магнітоопору в тришарових плівкових системах. Проведені дослідження дозволяють отримати додаткову інформацію про особливості спин-залежного розсіювання електронів провідності у мультишарових плівках, а також доповнити розвинуті уявлення про природу гігантського магнітоопору.

Практичне значення дослідження полягає в тому, що отримані у роботі систематичні дані відносно фазового стану, кристалічної структури, електрофізичних та магнітних властивостей плівкових систем на основі сплавів феромагнітних металів можуть бути використані у плівковому матеріалознавстві, металофізиці, мікро- і наноелектроніці. Зокрема, отримані результати дослідження впливу відпалювання на величину ГМО мають важливе прикладне значення і можуть бути використані при розробці технологічних процесів одержання тонкоплівкових елементів з покращеними параметрами.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Постановка мети і задач дослідження, вибір експериментальних методик та обговорення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником к.ф.-м. н., доцентом Лободою В.Б. Автором особисто проводилося отримання плівкових зразків, дослідження їх електрофізичних та магніторезистивних властивостей, фазового складу і кристалічної структури, обробка експериментальних результатів. Дослідження елементного складу методом вторинно-іонної мас-спектрометрії проводились при консультаціях з доцентом Салтиковою А.І. Особисто автором підготовлені статті [2, 4, 6] і окремі розділи в роботах [1, 3, 5, 7]. Основна частина результатів представлялась автором на конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на таких наукових конференціях і семінарах: ІХ, Х та ХІІІ Міжнародних конференціях “Фізика і технології тонких плівок та наносистем” (Івано-Франківськ, 2003, 2005, 2011 рр.); Міжнародних конференціях студентів і молодих учених з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА” (Львів, 2009, 2010 рр.); Науково-технічних конференціях викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету Сумського державного університету (Суми, 2006, 2008 рр.); Науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій Сумського державного університету (Суми, 2010 р.).

Публікації. Основні матеріали дисертації відображені у 15 публікаціях (назви 13 приведені у списку опублікованих робіт в авторефераті), із них 7 статей опубліковані у виданнях, які входять до переліку ВАК України.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел із 162 найменувань на 16 сторінках. Загальний обсяг дисертації складає 168 сторінок, з них 98 сторінок основного тексту. Дисертація містить 72 рисунки і 9 таблиць, з них 63 рисунки та 8 таблиць на 43 окремих аркушах.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і задачі досліджень, визначені об’єкт та предмет досліджень, розкриті наукова новизна і практичне значення отриманих результатів та особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію роботи, основні публікації автора та структуру дисертації.

У **першому розділі** "Фізичні властивості тонких металевих плівок Co, Ni та Fe та сплавів на їх основі" проведено аналіз літературних даних про фазовий склад і кристалічну структуру одношарових плівок чистих металів і сплавів на основі Fe, Ni, Co. Показано, що кристалічна структура плівкових сплавів аналогічна структурі масивних сплавів, однак за рахунок фазового розмірного ефекту можлива зміна меж фазової рівноваги.

Враховуючи вплив на властивості плівок металів внутрішнього і зовнішнього розмірних ефектів, розглянуто ряд теоретичних моделей, які описують їх прояв у електропровідності плівок. Проведено аналіз літературних даних стосовно експериментальних досліджень електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових сплавів на основі Fe, Co, Ni та показано, що є потреба в комплексному і систематичному дослідженні плівкових сплавів на основі цих металів, зокрема, з точки зору їх використання як індивідуальних шарів у багатошарових спін-вентильних структурах.

У другому розділі "Методика і техніка експериментів" міститься інформація про методи одержання зразків та дослідження їх властивостей.

Плівки сплавів CoNi (в діапазоні концентрацій Co $0 < c_{Co} < 100$ мас.%) та FeNi ($c_{Fe} = 50$ мас.%) з товщинами 5-200 нм одержували в умовах високого вакууму при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-3} - 10^{-4} Па методом електронно-променевого випаровування. Конденсація здійснювалася на поліровані скляні підкладки при кімнатній температурі. Для проведення вимірювань на підкладки попередньо були нанесені мідні контакти. Зразки для електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень наносилися на сколи KBr з аморфним вуглецевим підшаром для запобігання впливу кристалічної підкладки на формування їх структури. Для випаровування використовувалися наважки сплавів заданого складу.

Плівкові зразки проходили термостабілізацію за схемою "нагрівання до 700 К – витримка – охолодження" впродовж трьох циклів зі швидкістю 3-5 К/хв. Температура контролювалася диференціальною хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К. Опір зразків визначався за двоточною схемою з допомогою цифрового вольтметра В7-23 (точність вимірювання 0,01 Ом для зразків з опором менше 100 Ом, 0,1 Ом для зразків з опором понад 100 Ом).

Дослідження структури і фазового складу зразків проводилося із застосуванням електронних мікроскопів EM-125 та УЕМВ-100К. Для досліджень елементного складу використовувалися методи рентгенівського мікроаналізу (із застосуванням спектрометра з дисперсією за енергіями) та вторинно-іонної мас спектрометрії (ВІМС) (прилад МС-7201М).

Магніторезистивні дослідження проводилися в постійних магнітних полях з напруженістю до 8 кА/м в умовах надвисокого вакууму 10^{-5} - 10^{-7} Па в інтервалі температур 100-700 К. Для дослідження взаємозв'язку між процесами перемагнічування зразків та їх магнітоопором була створена установка для дослідження доменної структури плівок з використанням магнітооптичного ефекту Керра.

Третій розділ "Кристалічна структура, фазовий та елементний склад бінарних плівкових сплавів CoNi та FeNi" включає експериментальні результати щодо елементного складу одержаних плівок, а також електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень структури і фазового складу зразків. Розрахунок показує, що склад плівкових сплавів CoNi повинен співпадати зі складом вихідних наважок, для сплаву FeNi слід очікувати у плівках збільшення порівняно з вихідним сплавом вмісту заліза. Для перевірки цих припущень було проведено дослідження складу плівкових сплавів методом мікрорентгеноспектрального аналізу. Результати досліджень показали відповідність (в межах точності вимірювань) складу плівкових сплавів CoNi складу вихідних наважок, що дає змогу одержувати зразки з заданим складом. Для сплаву FeNi спостерігається збільшення (на 4-7 мас.%) масового вмісту заліза.

Вивчення елементного складу плівок методом ВІМС показало, що досліджені зразки плівкових сплавів CoNi є гомогенними за товщиною. Узагальнення результатів досліджень дало змогу запропонувати метод експресного аналізу складу плівкового сплаву з використанням побудованої за експериментальними даними градууювальної кривої за визначеним відношенням інтенсивностей мас-спектрометричних піків компонент сплаву.

Вивчення фазового складу плівкових сплавів CoNi показує, що для зразків з вмістом Co до 70 мас.% на електронограмах присутні лінії лише ГЦК-твердого розчину на основі Ni (рис.1 а), параметр решітки якого при збільшенні вмісту Co лінійно зростає від 0,352 нм до 0,355 нм. При концентрації Co понад 75 мас. % з'являються лінії ГЦП-твердого розчину на основі Co, зразки мають двофазний склад (рис.1 б). Збільшення вмісту Co при цьому приводить до відносного збільшення інтенсивності ліній ГЦП-фази порівняно з лініями ГЦК-фази, що свідчить про збільшення об'ємної долі ГЦП-фази. Таким чином, для плівкових сплавів зафіксовано розширення (порівняно з масивними сплавами) двофазної області, що, на нашу думку, пояснюється впливом фазового розмірного ефекту.

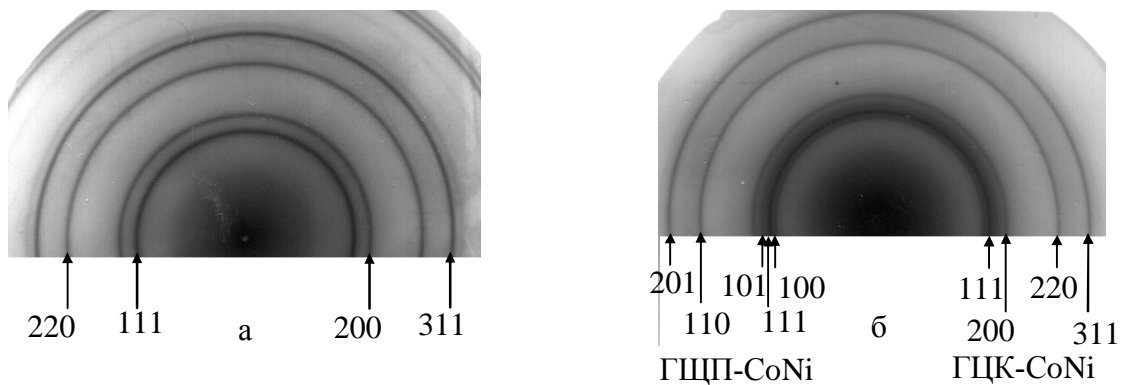


Рис. 1. Електронограми плівок CoNi після відпалювання до 700 К.
Вміст Co: а – 10 мас.%; б – 90 мас.%

Дані електронно-мікроскопічних досліджень показують, що на початкових стадіях формування плівок вони є структурно та електрично несучільними (острівцевими) до ефективних товщин 15-20 нм (рис. 2). При подальшому збільшенні товщини плівки стають суцільними, при цьому у невідпаленому стані (рис. 3 а) вони мають дрібнозернисту структуру з розміром кристалітів менше 5 нм. В результаті термостабілізації при відпалюванні до 700 К спостерігається збільшення середнього розміру кристалітів до 40-60 нм у площині плівки (рис. 3 б). Оцінка розмірів кристалітів за уширенням дифракційних ліній показує, що в напрямку нормалі до площини плівки розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) для невідпалених плівок складає приблизно 5 нм, в результаті відпалювання їх розмір збільшується до 20-25 нм.

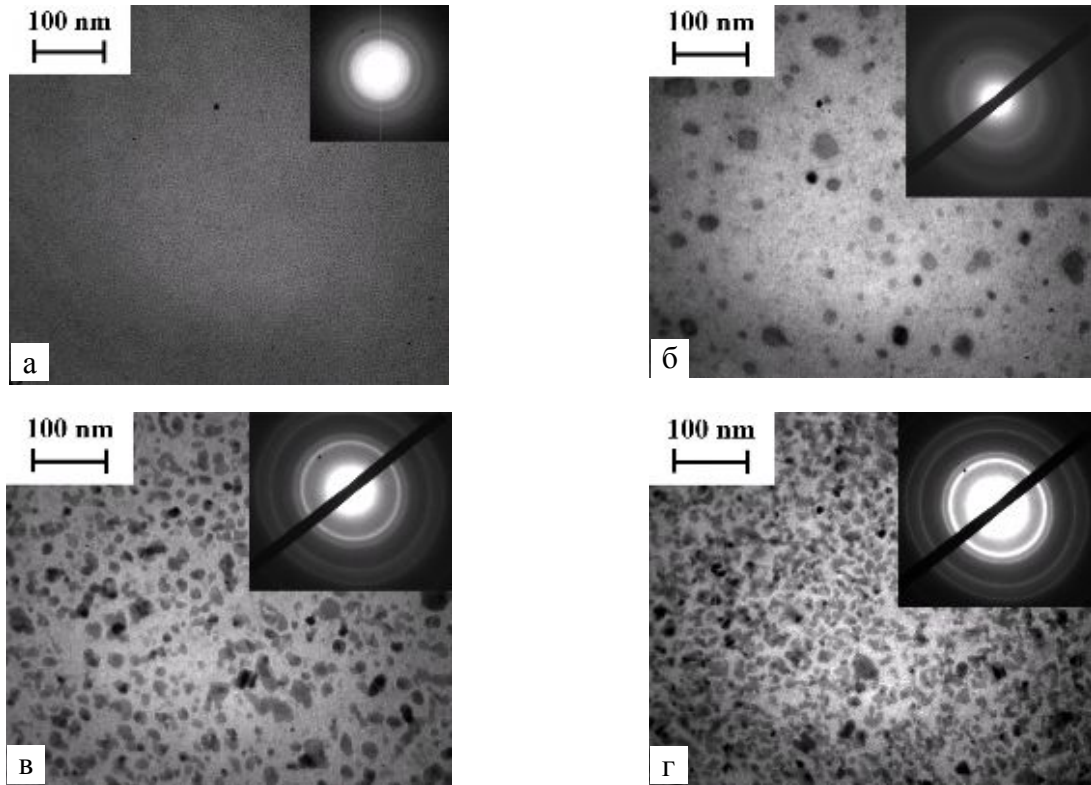


Рис. 2. Морфологія надтонких плівок сплаву CoNi : а – невідпалена плівка; б-г – після відпалювання до 700 К. а – $d=20$ нм, $c_{\text{Co}}=20\%$; б – $d=9$ нм, $c_{\text{Co}}=80\%$; в – $d=10$ нм, $c_{\text{Co}}=30\%$; г – $d=20$ нм, $c_{\text{Co}}=50\%$

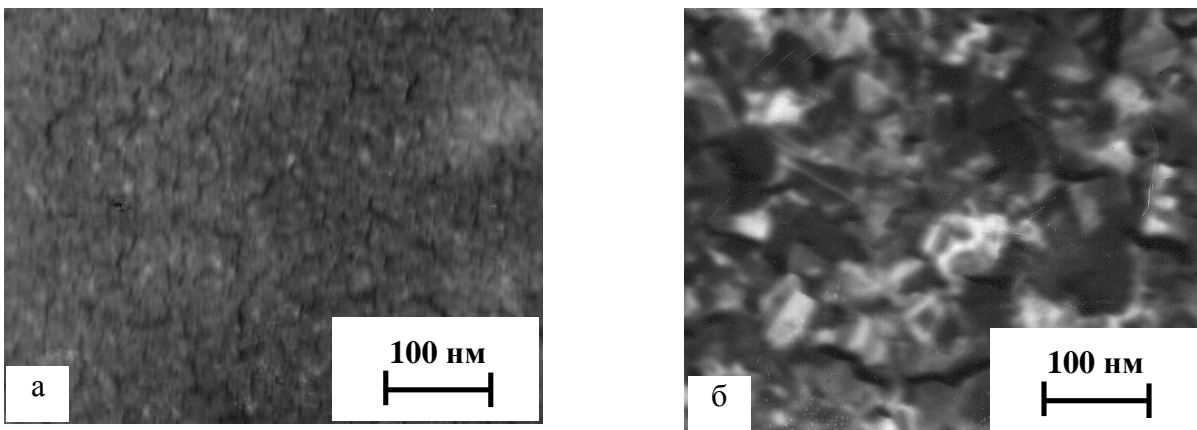


Рис. 3. Мікроструктура плівок сплаву CoNi товщиною $d=60$ нм у невідпаленому (а) та відпаленому (б) стані ($T_a=700$ К)

Невідпаленим плівкам сплаву FeNi також властива дрібнозерниста структура (рис. 4 а), в результаті відпалювання розмір кристалітів збільшується до 30-50 нм (рис. 4 б). У відповідності з даними електронографічних досліджень, для плівкових сплавів даного складу спостерігається ГЦК структура, параметр якої (0,359-0,361 нм) є дещо більшим за параметр решітки масивного сплаву ($a_0=0,359$ нм).

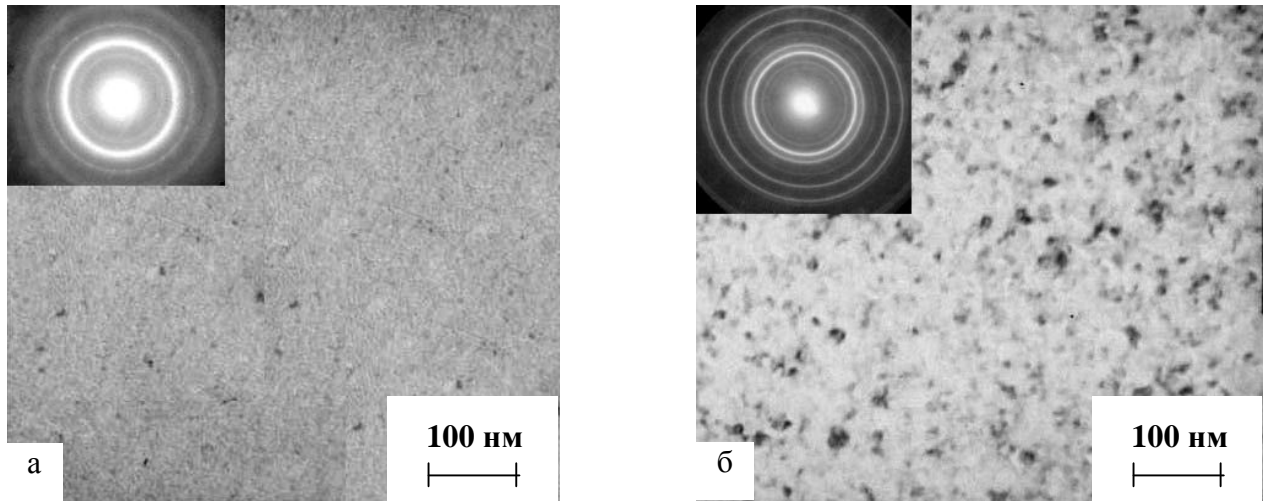


Рис. 4. Мікроструктура плівок сплаву FeNi товщиною $d=36$ нм у невідпаленому (а) та відпаленому (б) стані ($T_g=700$ K)

У четвертому розділі "Розмірні та температурні ефекти в електропровідності тонких плівок сплавів CoNi і FeNi" розглянуто дані експериментальних досліджень впливу на електропровідність плівкових сплавів температури та розмірних ефектів. У процесі першого циклу термообробки для всіх досліджених плівок незалежно від складу та товщини спостерігалось необоротне зменшення опору, пов'язане із заліковуванням дефектів кристалічної структури та збільшенням розмірів кристалітів внаслідок рекристалізаційних процесів. Розрахунок спектру дефектів за методикою Венда для плівок сплаву CoNi показує, що в них існують кілька різних типів дефектів з енергією активації заліковування $E_{m1}=0,55-0,64$ еВ, $E_{m2}=0,73-0,75$ еВ, $E_{m3}=0,80-0,84$ еВ; для плівок з вмістом Co понад 80 мас.% додатково з'являється максимум з енергією 0,95-1,0 еВ. Зразкам з малими товщинами властива більш дефектна структура, причому найбільший внесок в зменшення опору дають дефекти з енергією активації E_{m1} , які, швидше за все, являють собою комплекси "вакансія – домішковий атом залишкової атмосфери".

Під час другого і подальших циклів термостабілізації залежності питомого опору від температури як для плівок CoNi, так і для FeNi відтворюються з високою точністю. Дослідження надтонких ($d < 15$ нм) плівок показують, що для них спостерігається експоненціальна залежність опору від температури з від'ємними значеннями ТКО. Такий характер залежності $\rho(T)$ властивий острівцевим плівкам і пояснюється на основі уявлень про термічно активоване тунелювання електронів від одного острівця до іншого. Енергія активації провідності може бути розрахована на основі експериментальних залежностей опору від температури. Виходячи з того, що ця енергія не залежить від хімічного складу плівок, а лише від розмірів острівців та проміжків між ними, було побудовано розмірну залежність енергії активації для плівкових сплавів CoNi (рис. 5). Відмітимо, що характер залежності та величина енергії активації провідності аналогічні плівкам чистих металів.

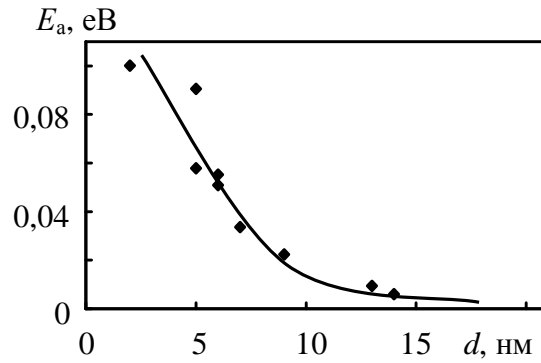


Рис.5. Залежність енергії активації провідності E_a від ефективної товщини для острівцевих плівок сплаву CoNi ($c_{Co}=10-90$ мас.%)

При збільшенні товщини плівки ($d \geq 30$ нм) ТКО змінює знак, температурна залежність опору плівки має типово металічний характер. Це пов'язано з переходом від острівцевих до електрично- і структурно-суцільних плівок. Для плівкових сплавів CoNi та FeNi з товщиною понад 30 нм спостерігається квадратична залежність питомого опору від температури, що властиво феромагнітним металам і пов'язано з електрон-магнетонною взаємодією.

Дослідження показують, що у вибраному температурному діапазоні на залежностях $\rho(T)$ та $\beta(T)$ не спостерігаються особливості, які можна було б пов'язати з точкою Кюрі сплавів, що узгоджується з літературними даними про магнітний перехід в сплавах CoNi та FeNi (температура Кюрі для цих сплавів перевищує 700 К).

На основі теоретичних моделей розмірних ефектів електропровідності проведено оцінку параметрів електроперенесення для плівкових сплавів CoNi. В рамках дифузного наближення оцінка середньої довжини вільного пробігу носіїв дає значення 15-40 нм. Для плівкових сплавів CoNi визначено величини коефіцієнтів розсіювання носіїв на межах зерен ($R=0,15-0,35$) та проходження меж зерен ($r=0,55-0,85$).

У **п'ятому розділі** "Магніторезистивні властивості тонких одношарових та багатошарових плівок сплавів CoNi та FeNi" приведено результати експериментального дослідження магнітоопору одношарових плівок сплавів CoNi та FeNi та багатошарових плівок на їх основі. Магнітоопір одношарових плівок сплавів CoNi та FeNi для випадку, коли вектор напруженості магнітного поля паралельний площині плівки, має типовий для феромагнітних металів анізотропний характер (рис. 6). Графік залежності опору від напруженості магнітного поля має вигляд кривої з мінімумом (повздовжній МО) чи максимумом (поперечний МО). При повторному намагнічуванні плівки в тому ж напрямку екстремум не спостерігається, а опір монотонно збільшується або зменшується, виходячи на насичення. Це свідчить про те, що поява екстремумів пов'язана з процесами перемагнічування плівки. За допомогою створеної установки для спостереження доменної структури було досліджено цей взаємозв'язок для плівок сплаву FeNi. Виявлено, що екстремуми МО

відповідають моменту початку процесів перемагнічування за рахунок руху доменних стінок.

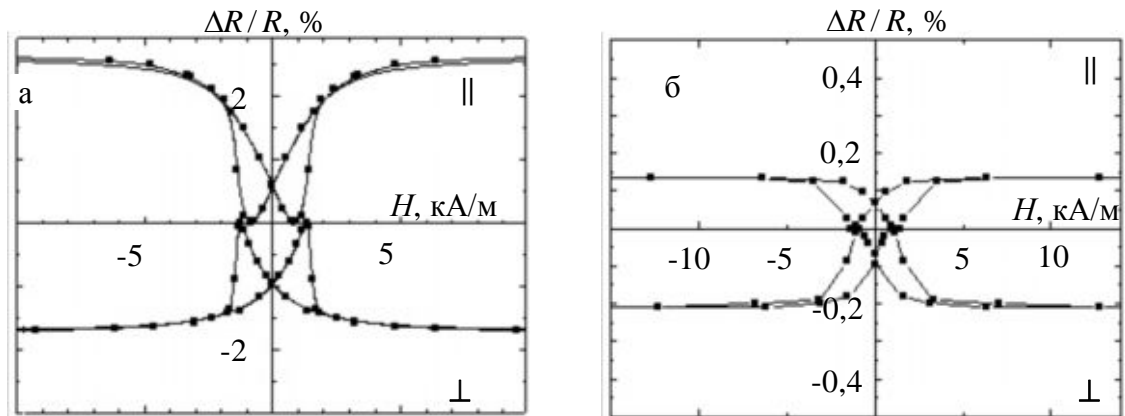


Рис. 6. Типові залежності магнітоопору плівкових сплавів $Co_{50}Ni_{50}$ (а, $d=100$ нм) та $Fe_{50}Ni_{50}$ (б, $d=60$ нм) від напруженості зовнішнього магнітного поля

Величина МО для невідпалених зразків складала 0,2-0,5 %. В результаті термостабілізації спостерігалось збільшення МО (для плівкових сплавів $CoNi$ у 3-10 разів, для сплаву $Fe_{50}Ni_{50}$ – у 1,5-2 рази). Це пов'язано з тими ж процесами, які викликають і зменшення опору зразків у процесі першого циклу відпалювання, оскільки другий і третій цикли не приводять до зміни величини МО. В результаті термообробки для сплавів $CoNi$ максимальна величина МО для сплавів $CoNi$ досягає 3,5 % для повздовжньої конфігурації та 2,5 % для поперечної, що набагато більше за величину МО для чистих металів. Для сплаву $FeNi$ для обох ефектів МО не перевищував 0,3-0,5 %. Зі збільшенням температури величина МО монотонно спадає для всіх досліджених зразків.

Побудовані на основі експериментальних даних розмірні залежності величини МО для плівкових сплавів $CoNi$ вказують на наявність локального максимуму для величини повздовжнього МО і локального мінімуму для поперечного МО в області товщин 55-65 нм, які можуть бути пов'язані зі зміною типу доменних стінок у плівках (переходом від неелівських стінок для плівок з малими товщинами до блохівських для великих товщин).

Концентраційна залежність величини МО плівкових сплавів $CoNi$ є немонотонною. При вмісті Co 40 мас.% магнітоопір як для повздовжнього, так і для поперечного ефекту має максимальну величину, при подальшому збільшенні концентрації Co спостерігається зменшення величини МО (рис. 7). Для сплавів з $c_{Co} > 50$ мас.% це зменшення є досить різким, що може бути пов'язане з початком утворенням у плівках ГЦП-твердого розчину. Це підтверджується і графіком концентраційної залежності коерцитивної сили зразків, значення якої визначалися з магніторезистивних вимірювань. В тій же області концентрацій ($c_{Co} > 50$ мас.%) величина коерцитивної сили зростає, що пояснюється збільшенням в зразках об'ємної долі ГЦП-фази на основі Co , яка має більшу коерцитивну силу.

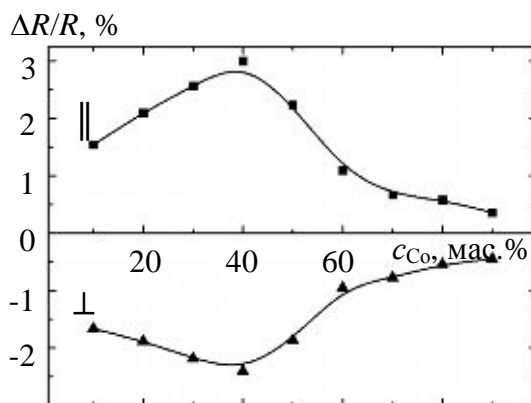


Рис. 7. Концентраційна залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) магнітоопору тонких плівок сплаву CoNi з товщинами $d \approx 70$ нм

Виходячи з ідеї про можливість застосування досліджених плівкових сплавів у якості компонент багатшарових структур, було здійснено дослідження тришарових спін-вентильних структур CoNi/Ag(Cu)/FeNi, CoNi/Ag(Cu)/Co та FeNi/Cu/Co. Як феромагнітні шари нами використовувалися сплави Fe₅₀Ni₅₀ та Co₅₀Ni₅₀. Вибір першого сплаву обумовлений його низькою коерцитивною силою, у другому випадку при виборі враховувалася порівняно велика величина МО в сплаві. Третій феромагнітний шар (плівки Co) був вибраний з міркувань одержання великої коерцитивної сили шару. Як матеріал немагнітного прошарку використовувалися плівки Cu або Ag з ефективною товщиною 1-20 нм.

Дослідження магніторезистивного ефекту в тришарових плівках показало, що для невідпалених плівок з малою ефективною товщиною немагнітного прошарку ($d < 2$ нм) спостерігається анізотропний магнітоопір, який властивий і одношаровим плівкам. Очевидно, при малій ефективній товщині шару Cu чи Ag він є несучільним, внаслідок чого феромагнітні шари виявляються з'єднаними феромагнітними містками. При збільшенні товщини цього шару ($d = 3-15$ нм) для невідпалених плівок спостерігається поява ГМО (рис. 8), що свідчить про магнітну гетерогенність об'єкта і зміну відносної орієнтації магнітних моментів його частин. При збільшенні товщини прошарку проміжний шар стає структурно-суцільним і феромагнітні шари вже не зв'язуються прямою взаємодією. Амплітуда ефекту ГМО для цих зразків при кімнатній температурі досягає 1%. Зниження температури вимірювань до 150 К приводить до невеликого збільшення ефекту. Слід відзначити, що особливістю невідпалених тришарових плівок CoNi/Cu/FeNi та CoNi/Cu/Co є відсутність повздовжнього МО.

Відпалювання зразків до температури 550 К приводить до зникнення ізоотропності ефекту (ГМО) і появи АМО. Величина ефекту (як ізоотропного, так і анізотропного) збільшується після термообробки порівняно з невідпаленими плівками.

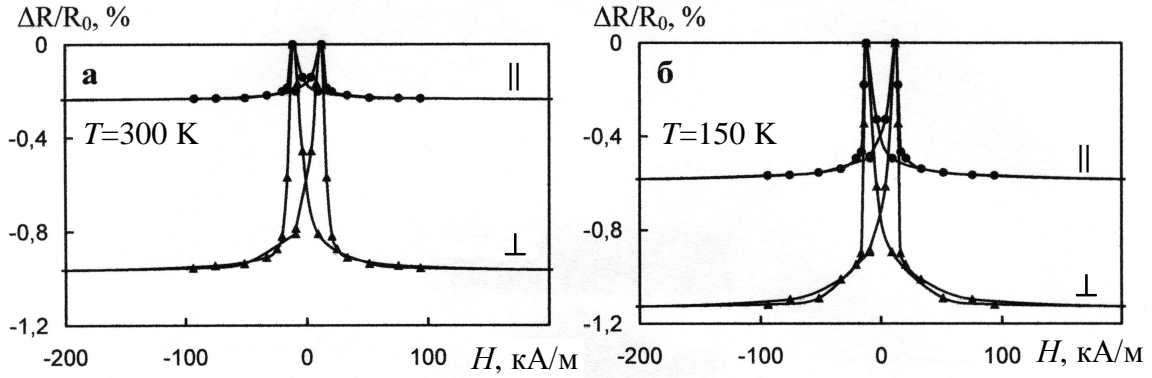


Рис. 8. Залежність магнітоопору від напруженості зовнішнього магнітного поля для невідпалених плівок $\text{CoNi}/\text{Ag}/\text{FeNi}$ ($d_{\text{CoNi}}=d_{\text{FeNi}}=30$ нм, $d_{\text{Ag}}=5$ нм)

Для системи $\text{FeNi}/\text{Cu}/\text{Co}$ слід відзначити ще одну особливість. На польових залежностях магнітоопору невідпалених плівок спостерігається широка горизонтальна ділянка, яка свідчить про роздільне перемагнічування шарів (рис. 9 а). Така поведінка характерна для зразків, у яких феромагнітні шари різко відмінні за коерцитивною силою.

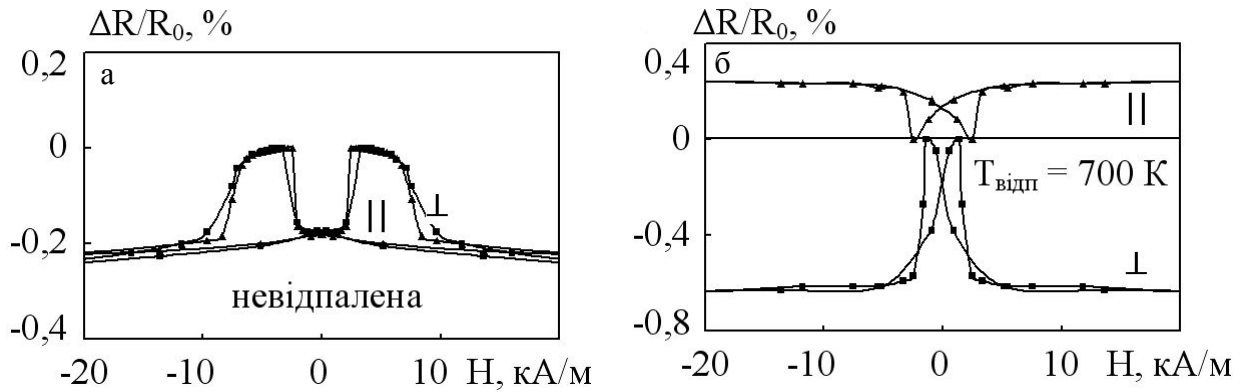


Рис. 9. Залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) МО від напруженості магнітного поля для невідпаленої (а) та відпаленої (б) тришарової плівки $\text{FeNi}(30 \text{ нм})/\text{Cu}(5 \text{ нм})/\text{Co}(30 \text{ нм})$

Для зразків з $d_{\text{Cu}}=4-6$ нм відпалювання при температурі 400 К приводить до зменшення ширини плоскої ділянки, в результаті відпалювання при 550 К з'являється анізотропний ефект. Очевидно, термообробка приводить до зменшення товщини немагнітного шару за рахунок дифузії і появи феромагнітного зв'язку між шарами. Для більшої товщини прошарку АМО з'являється лише після відпалу до 700 К (рис. 9 б).

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного в дисертаційній роботі комплексного дослідження структурно-фазового стану, електро- та магніторезистивних властивостей плівкових сплавів CoNi в інтервалі товщин 5-200 нм і концентрацій компонент $0 < c_{Co} < 100$ мас.% та сплаву Fe₅₀Ni₅₀ сформульовані наступні узагальнюючі висновки:

1. Вивчення структурно-фазового і елементного складу плівкових сплавів методами електронографії, просвічуючої електронної мікроскопії, вторинно-іонного мас-спектрометричного та рентгенівського мікроаналізу дозволило встановити такі закономірності:

– показано, що вміст елементів у плівкових сплавах CoNi та FeNi в цілому відповідає їх вмісту у вихідному сплаві, а плівки є гомогенними за товщиною;

– вперше показано, що в плівкових сплавах CoNi товщиною $d < 15$ нм, одержаних на аморфних підкладках при $T = 300$ К, спостерігається острівцева структура з середнім розміром острівців 1-2 нм у невідпалених та 20-25 нм у відпалених плівках, в залежності від ефективної товщини;

– невідпалені і відпалені плівки сплаву CoNi при $c_{Co} < 70$ мас.% мають ГЦК-структуру, відпалені плівки з $c_{Co} \geq 80$ мас.% мають двофазний склад (ГЦК+ГЦП)-т.р. CoNi;

– зміна параметру решітки плівок ГЦК-CoNi зі збільшенням c_{Co} описується правилом Вегарда;

– невідпалені плівкові зразки сплавів CoNi мають дрібно-кристалічну структуру з розміром кристалітів 5-10 нм; у результаті відпалювання до $T = 700$ К спостерігається збільшення середнього розміру кристалітів у площині плівки до 40-60 нм;

– у невідпалених плівках CoNi кристаліти мають рівноосну форму, після відпалювання у напрямку нормалі до площини плівки розмір ОКР складає ~25 нм;

– для плівок сплаву CoNi, одержаних випаровуванням Co та Ni з двох незалежних джерел, спостерігається двофазний склад (ГЦК-Ni)+(ГЦК-CoNi) або (ГЦК-CoNi)+(ГЦП-Co);

– плівки сплаву Fe₅₀Ni₅₀ мають ГЦК-решітку з параметром $a = 0,359-0,361$ нм; невідпалені плівки мають дрібнозернисту структуру, відпалювання приводить до збільшення розмірів зерен до 30-50 нм.

2. Узагальнення результатів експериментальних досліджень впливу температурних та розмірних ефектів на електрофізичні властивості плівкових сплавів дозволило встановити наступні закономірності:

– для острівцевих плівок CoNi з ефективною товщиною до 15-20 нм характерна термічно активована провідність з від'ємним значенням ТКО, вперше встановлена розмірна залежність енергії активації провідності;

– для структурно-суцільних плівок з товщиною $d > 30$ нм в ході відпалювання до $T = 700$ К спостерігається залежність $\rho(T) \sim T^2$ з додатними значеннями ТКО.

3. Вивчення впливу умов одержання, термообробки, структури та елементного складу на магніторезистивні властивості одно- та тришарових плівок сплавів дозволили встановити наступні закономірності:

– для плівок сплавів спостерігається гістерезис МО, що обумовлено наявністю в них доменної структури; встановлено зв'язок зміни електричного опору плівок в магнітному полі зі зміною їх доменної структури;

– вперше показано, що у зразках, які пройшли термостабілізуюче відпалювання спостерігається збільшення МО, у порівнянні з невідпаленими у 3-10 разів у залежності від їх товщини;

– вперше встановлені температурні, розмірні та концентраційні залежності повздовжнього і поперечного МО плівок сплавів, а також розмірні і концентраційні залежності коерцитивної сили;

– вперше експериментально показано, що у всіх невідпалених системах CoNi/Cu(Ag)/FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co реалізується ефект ГМО;

– встановлено, що максимальне значення амплітуди ГМО (1,1 % при $T = 300$ К та 2% при $T = 150$ К) спостерігається для системи CoNi/Ag/FeNi з товщиною прошарку Ag 4-7 нм;

– вперше показано, що для систем CoNi/Cu/FeNi та CoNi/Cu/Co спостерігається лише поперечний МО при повній відсутності повздовжнього МО, термомагнітне відпалювання приводить до появи повздовжнього МО і переходу до анізотропного МО.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових журналах:

1. Структура и электропроводность сверхтонких пленок сплава CoNi / В.Б. Лобода, **В.А. Кравченко**, Ю.А. Шкурдода, В.Н. Коломиец // Металлофиз. новейшие технол. – 2010. - Т.32, №6. - С. 765-773.

2. Лобода В.Б. Фазовый состав и структура нанокристаллических пленочных сплавов CoNi / В.Б. Лобода, **В.А. Кравченко**, Ю.А. Шкурдода // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. - Т.33, №6.- С.747-755.

3. Лобода В.Б. Структура та електропровідність нанокристалічних плівкових сплавів CoNi / В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко**, Ю.О. Шкурдода // Ж. нано- та електрон. фіз. - 2009. - Т.1, №3. - С. 89-96.

4. Лобода В.Б. Структура та магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем CoNi/Ag(Cu)/FeNi / В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко**, Ю.О. Шкурдода // Ж. нано- та електрон. фіз.– 2009.- Т.1, №2.- С. 21-27.

5. Структура, електропровідність та гальваноманітні властивості тонких плівок сплаву Fe_{0,5}-Ni_{0,5} / В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко**, Ю.О. Шкурдода,

С.М.Пирогова // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2004. – № 8(67). – С. 115-123.

6. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок сплаву $\text{Co}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$ / В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко**, А.І.Салтикова // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка.- 2005.-№8(80).-С.153-159.

7. Structure and electrophysical properties of Ni-Co alloy films within 300-1300 K temperature range / **V.A. Kravchenko**, V.B. Loboda, I.Yu. Protsenko, A.I.Saltykova // Functional Materials. – 1999. – V. 6, № 5. – P. 892-895.

Публікації в матеріалах конференцій:

8. Гальваномагнітні властивості тонких плівок Co та сплавів Co-Ni / О.І. Жукова, **В.О. Кравченко**, А.І. Салтикова, Ю.О.Шкурдода // Матеріали ІХ міжнародної конференції МКФТТП-ІХ, 19-24 травня 2003 р.: тези доп. – Івано-Франківськ, 2003. - С. 150-151.

9. Кравченко В.О. Гальваномагнітні властивості тонких плівок сплаву $\text{Co}_{0,5}\text{-Ni}_{0,5}$ / **В.О. Кравченко**, В.Б. Лобода, Ю.О. Шкурдода. // Фізика і технологія тонких плівок: Матеріали Х міжнародної конференції, 16–21 травня 2005 р.: тези доп. - Івано-Франківськ, 2005. - С. 330.

10. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості плівкових сплавів на основі Ni / В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко** // Матеріали науково-практичної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету, 21-24 квітня 2008 р.: тези доп.– Суми, 2008. - С. 126-127.

11. Лобода В. Магніторезистивний ефект в тонких плівках сплаву CoNi / В. Лобода, **В. Кравченко**, Ю. Бабак // Еврика-2009: Міжнародна конф. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 20-22 травня 2009 р.: тези доп. – Львів, 2009. – С. 23.

12. Салтикова А.І. Дослідження елементного складу плівкових сплавів CoNi / А.І. Салтикова, В.Б. Лобода, **В.О. Кравченко** // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій, 19-23 квітня 2010 р.: тези доп. – Суми, 2010. - С. 122-123.

13. Conductivity of nanocrystalline alloy CoNi films / V.B.Loboda, **V.O.Kravchenko**, Yu.O.Shkurdoda, V.M.Kolomiets // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XIII міжнародної конференції, 16–21 травня 2011 р.: тези доп. - Івано-Франківськ, 2011.- Т.2.- С. 157.

АНОТАЦІЯ

Кравченко В.О. Фазовий і елементний склад та електрофізичні і магніторезистивні властивості плівкових сплавів на основі Co, Fe та Ni. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет. – Суми, 2011.

Дисертаційна робота присвячена вивченню закономірностей формування структури, фазового складу, електрофізичних і магніторезистивних властивостей плівкових сплавів CoNi (в інтервалі концентрацій $0 < c_{Co} < 100$ мас.%) і FeNi ($c_{Fe}=50$ мас.%) в інтервалі товщин 5-200 нм та температур 300-700 К, та магніторезистивних властивостей тришарових плівок на основі цих сплавів.

Невідпалені плівки мають дрібнозернисту структуру (розмір кристалітів менше 5-10 нм). В результаті відпалу розмір кристалітів збільшується до 40-60 нм. Плівкові сплави CoNi при вмісті Co менше 70 мас.% мають однофазний склад (ГЦК-твердий розчин). Параметр решітки при збільшенні вмісту Co змінюється у відповідності з правилом Vegarda. При $c_{Co} > 70$ мас.% у відпалених до 700 К плівках спостерігається двофазний склад (ГЦК+ГЦП). Плівкам сплаву Fe₅₀Ni₅₀ притаманна ГЦК-решітка з параметром $a=0,359-0,361$ нм.

Плівкам з ефективною товщиною до 10 нм властива експоненціальна залежність опору з від'ємними значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що вказує на термічно активовану провідність і обумовлене структурною і електричною несучільністю плівок. Одержана розмірна залежність енергії активації провідності.

Для плівок сплавів CoNi і FeNi з товщинами більше 20 нм характерні додатні значення ТКО і квадратична залежність питомого опору від температури. Визначено параметри електроперенесення на основі теоретичних моделей розмірних ефектів електропровідності.

Досліджено концентраційні і розмірні залежності магнітоопору плівкових сплавів FeNi і CoNi. Максимальна величина магнітоопору (3,5 % для поздовжнього і 2,5 % для поперечного ефекту) спостерігається для плівок CoNi при вмісті Co 40 мас.%. Встановлено, що для невідпалених тришарових плівок CoNi/Cu(Ag)/ FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co з товщиною немагнітного шару 3-15 нм спостерігається гігантський магнітоопір. Термічна обробка до температури 500-700 К приводить до переходу від ГМО до анізотропного магнітоопору.

Ключові слова: плівкові сплави, кристалічна структура, питомий опір, температурний коефіцієнт опору, параметри електроперенесення, гігантський магнітоопір.

АННОТАЦИЯ

Кравченко В.А. Фазовый и элементный состав и электрофизические и магниторезистивные свойства пленочных сплавов на основе Co, Fe и Ni. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет. – Сумы, 2011.

Диссертационная работа посвящена изучению закономерностей формирования структуры, фазового состава, электрофизических (удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления (ТКС)) и магниторезистивных свойств пленочных сплавов CoNi (в интервале концентраций $0 < c_{Co} < 100$ мас.%) и FeNi ($c_{Fe} = 50$ мас.%) в интервале толщин 5-200 нм и температур 300-700 К, и магниторезистивных свойств трехслойных пленок на основе этих сплавов.

Установлено, что в процессе осаждения пленочных сплавов CoNi испарением готового сплава состав полученной пленки практически совпадает с составом исходного материала, что определяется близостью физических свойств компонент. Для сплава Fe₅₀Ni₅₀ при таком способе осаждения наблюдается обогащение пленок железом. Неотожженные пленки имеют мелкозернистую структуру (размер кристаллитов менее 5-10 нм), в результате отжига размер кристаллитов увеличивается (40-60 нм в случае пленок сплава CoNi, до 30-50 нм для сплава Fe₅₀Ni₅₀). Пленочные сплавы CoNi при содержании Co менее 70 мас.% имеют однофазный состав (ГЦК-твердый раствор), параметр решетки при увеличении содержания Co изменяется в пределах $a = (0,352-0,355)$ нм в соответствии с правилом Вегарда. При $c_{Co} > 70$ % неотожженными пленкам свойственна ГПУ-решетка, в результате отжига в пленках наблюдается двухфазный состав (ГЦК+ГПУ). Стабильность ГЦК-фазы может быть объяснена снижением температуры фазового перехода для части кристаллитов малого размера за счет фазового размерного эффекта. Для пленок сплава Fe₅₀Ni₅₀ свойственна ГЦК-решетка с параметром $a = 0,359-0,361$ нм.

Исследование температурных зависимостей сопротивления пленок показало, что для первого цикла отжига характерно необратимое уменьшение сопротивления, связанное с процессами роста кристаллитов и отжигом дефектов кристаллической структуры. В дальнейших циклах термообработки наблюдается повторение хода температурных зависимостей. Для пленок с эффективной толщиной менее 10 нм характерна экспоненциальная зависимость сопротивления с отрицательными значениями ТКС, что указывает на термически активированную проводимость и связано с образованием структурно и электрически несплошных (островковых) пленок. Показано, что энергия активации проводимости определяется размером островков и промежутков между ними и не зависит от состава сплава. Получена размерная зависимость энергии активации проводимости.

Для пленок сплавов CoNi и FeNi с толщинами более 20 нм характерны положительные значения ТКС и квадратичная зависимость удельного сопротивления от температуры, свойственная ферромагнитным металлам и связанная с электрон-магнитным взаимодействием. Изучены размерные зависимости удельного сопротивления и ТКС пленок, на основании которых определены параметры электропереноса в рамках ряда теоретических моделей размерных эффектов электропроводности.

В работе проведены исследования зависимости сопротивления однослойных пленочных сплавов от величины напряженности внешнего магнитного поля. Установлено, что для всех исследованных образцов наблюдается анизотропное магнитосопротивление. Для полевых зависимостей магнитосопротивления характерно наличие гистерезиса и экстремумов, что связано с изменением доменной структуры образцов в процессе перемагничивания. Для пленочных сплавов FeNi и CoNi исследованы концентрационные и размерные зависимости. Максимальная величина магнитосопротивления (3,5 % для продольного и 2,5 % для поперечного эффекта) наблюдается для сплавов CoNi при содержании Co 40 мас. %.

В работе также показана возможность создания на базе рассмотренных пленочных сплавов трехслойных спин-вентильных систем с гигантским магнитосопротивлением (ГМС). Установлено, что для неотожженных трехслойных пленок CoNi/Cu(Ag)/FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co с толщиной немагнитного слоя 3-15 нм наблюдается изотропное магнитосопротивление, что является характерным признаком ГМС. Максимальная амплитуда ГМС (1,1 % при $T=300\text{K}$ и 2 % при $T=150\text{K}$) получена для системы CoNi/Ag/FeNi с толщиной слоя Ag 4-7 нм. Термическая обработка до температуры 500-700 К приводит к переходу от изотропного к анизотропному магнитосопротивлению, что может быть объяснено нарушением сплошного немагнитного слоя в результате диффузионных процессов.

Ключевые слова: пленочные сплавы, кристаллическая структура, удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления, параметры электропереноса, гигантское магнитосопротивление.

SUMMARY

Kravchenko V.O. Phase and Elemental Composition, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of Film Alloys on the Basis of Co, Fe and Ni. – Manuscript.

Thesis for the degree of the Candidate of Science in Physics and Mathematics, speciality 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University. - Sumy, 2011.

The thesis is devoted to the study of mechanisms of the formation of structure, phase composition, electrophysical and magnetoresistive properties of CoNi film

alloys (within the concentration interval $0 < c_{\text{Co}} < 100$ wt.%) and FeNi ($c_{\text{Fe}}=50$ wt.%) within the thickness interval of 5-200 nm and temperature interval of 300-700 K, as well as magnetoresistive properties of three-layer films on the basis of these alloys.

Unannealed films have fine-grain structure (crystals size is lower than 5-10 nm). Crystals size increase to 40-60 nm as the result of annealing. CoNi film alloys with the Co content lower than 70 wt.% have one-phase composition (FCC-solid solution). Provided Co content is increased, the lattice parameter will be changed according to the Vegard's rule. Two-phase content (FCC + HCP lattice) will be observed, provided c_{Co} is more than 70 wt.% within the films that are annealed to 700 K. The FCC lattice with the parameter of $a=0,359-0,361$ nm is the characteristic of Fe₅₀Ni₅₀ alloy films.

The films with the effective thickness up to 10 nm are characterized by the exponential dependence of resistance with the negative values of temperature coefficient of resistance. The dependence indicates thermally activated conductivity and is conditioned by the structural and electrical discontinuous films. The size dependence of the conductivity activation energy is obtain.

The films of the CoNi and FeNi alloys with the thicknesses more than 20 nm are characterized by the positive values of temperature coefficient of resistance and the quadratic dependence of resistivity on the temperature. The parameters of electric transfer are being determined on the basis of the theoretical models of the size effects of electric conduction.

Concentration and size dependences of FeNi and CoNi film alloy magnetoresistance are studied. The maximum value of magnetoresistance (3,5 % for longitudinal and 2,5 % for transverse effect) is observed for the CoNi films with the Co content of 40 wt.%. It has been determined, that GMR is observed within CoNi/Cu(Ag)/FeNi, CoNi/Cu(Ag)/Co, FeNi/Cu(Ag)/Co unannealed three-layer films with the nonmagnetic layer thickness that equals 3-15 nm. The thermal treatment up to the temperature of 500-700 K leads to the change from GMR to anisotropic magnetoresistance.

Keywords: film alloys, crystalline structure, resistivity, temperature coefficient of resistance, the parameters of electrotransfer, giant magnetoresistance.

Підписано до друку 02.08.11. Формат 60x90/16. Гарн. New Times.
Друк ризогр. Папір офсет. Умовн. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9.
Тираж 100 прим.

Надруковано у редакційно-видавничому відділі
СумДПУ імені А. С. Макаренка

40002, м. Суми, вул. Роменська, 87