

## Електропровідність тришарових полікристалічних плівок Co/Ag(Cu)/Fe в умовах взаємодифузії атомів

В.Б. Лобода, В.М. Коломієць, С.М. Хурсенко, Ю.О. Шкурдода

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, 40002 Суми, Україна

(Одержано 12.03.2014; у відредагованій формі – 09.01.2014; опубліковано online 06.04.2014)

В роботі представлені результати експериментальних досліджень кристалічної структури і електроопору в тришарових нанокристалічних плівках Co / Ag / Fe та Co / Cu / Fe. Показано, що всі відпалені за температури 700 К зразки з  $d_{\text{Cu,Ag}} > 5$  нм є трифазними (ГЦК-Co, ГЦК-Ag або ГЦК-Cu, ОЦК-Fe). Експериментально отримана залежність питомого електроопору плівок від товщини немагнітного прошарку.

**Ключові слова:** Кристалічна структура, Фазовий склад, Взаємна дифузія, Дифузійний профіль, Питомий електроопір, Термічний коефіцієнт опору, Інтерфейс.

PACS numbers: 68.55.Jk, 72.15.Eb, 72.15.Lh, 72.15.Qm

### 1. ВСТУП

В останні роки поглиблення знань у фізиці тонких плівок в основному відбувається при вивченні фізичних властивостей багатшарових плівкових систем, складовими яких є як магнітні, так і немагнітні шари з кристалічною структурою, що змінюється в надзвичайно широких межах – від аморфної до нано- і мікротришарової. Значна увага до вивчення транспортних явищ у багатшарових плівкових системах зумовлена як широким їх використанням як елементної бази у мікроелектроніці та обчислювальній техніці, так і можливістю отримання важливої з фундаментальної точки зору інформації стосовно взаємодії електронів провідності із зовнішніми та міжшаровими межами багатшарового зразка. З іншого боку, комбінуючи шари металів з різними транспортними характеристиками, можна отримати макроскопічний зразок, що матиме принципово нові фізичні властивості, реалізація яких неможлива в однорідних провідниках [1, 2].

Дослідження транспортних розмірних ефектів у дво-, три- та багатшарових плівкових системах докладно проаналізовано в літературі (див. [3-5]) та зроблено висновок, що стабільність транспортних характеристик багатшарових металевих плівок (електропровідність, коефіцієнт тензочутливості, термічний коефіцієнт опору) пов'язана з дифузійними процесами, що супроводжуються фазоутворенням. Підбір режимів термообробки, товщини окремих шарів плівкових матеріалів, концентрації металевих компонент при відомому фазовому складі дозволяє сформувати плівкові системи певного структурно-фазового стану з достатньо стабільними електрофізичними властивостями.

Мета даної роботи полягає в експериментальному дослідженні залежності величини питомого електроопору та термічного коефіцієнту опору (ТКО) полікристалічних тришарових плівок Co / Ag(Cu) / Fe / П (П – скляна підкладка) від товщини прошарку Ag (Cu) (за умови, що товщини базового (Fe) та покриваючого (Co) шарів є незмінними) та температури, а також особливостей протікання дифузійних процесів під час конденсації та відпалювання.

### 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові зразки отримувалися методом резистивного (Ag, Cu) та електронно-променевого (Co, Fe) випаровування у вакуумі  $10^{-4}$  Па за температури підкладки  $T_n = 300$  К. При дослідженні електропровідності плівок у якості підкладки використовувалися скляні поліровані пластини, на які попередньо були нанесені електричні контакти (мідь з підшаром хрому). Швидкість конденсації шарів металів складала 0,5-0,7 для Co, Fe і 1-1,5 нм/с для Ag і Cu, відповідно. Для визначення величини електричного опору  $R$  з відносною похибкою 0,025 % використовувався універсальний цифровий вольтметр В7-46/1. Товщина окремих шарів  $d_m$  визначалася інтерферометричним методом (мікроінтерферометр МІІ-4 з мініатюрним лазером в якості джерела світла і комп'ютеризованою системою реєстрації інтерференційної картини) з точністю вимірювання до 10 % при  $d > 50$  нм ( $d$  – загальна товщина тришарової плівки). Для забезпечення відтворення геометричних розмірів плівок (довжина ( $a$ ) і ширина ( $b$ )) використовувалися маски з нержавіючої сталі. Величина питомого опору розраховувалася за співвідношенням  $\rho = Rbda^{-1}$ .

Ультратонкі немагнітні прошарки (Ag, Cu) отримувалися експонуванням підкладки в потоці пари протягом (1-10) с з використанням плівок-свідків. Процес конденсації плівок-свідків складав (100-150) с, що дозволяло вимірювати їх товщину з точністю (5-10) %. Враховуючи похибку при вимірюванні часу конденсації  $t_c$ , похибка визначення ефективної товщини складає (55-60) % при  $t_c = 1$  с і зменшується до (10-15) % при збільшенні  $t_c$  до 10 с.

Для термостабілізації зразків використовувалося багаторазове їх нагрівання за схемою «нагрівання – витримка за максимальної температури протягом 30 хв – охолодження». Швидкість нагрівання (охолодження) підтримувалася сталою – (2-3) К/хв у температурному інтервалі (100-700) К. Температура контролювалася хромель-аломелевою термопарою з похибкою  $\pm 5$  К.

Для дослідження фазового складу та структури плівок використовувалися конденсати на вуглецевих підкладках (електронограф та просвічуючий елек-

тронний мікроскоп ПЕМ-125К).

Дифузійні процеси в конденсатах на скляних підкладках досліджувалися методом вторинно-іонної мас-спектрометрії за допомогою вторинно-іонного мас-спектрометра MS-7201 M.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Питомий електроопір  $\rho$  свіжесконденсованих за кімнатної температури тришарових плівок Co / Ag / Fe та Co / Cu / Fe приймає значення від  $10 \cdot 10^{-7}$  Ом·м до  $30 \cdot 10^{-7}$  Ом·м (залежно від товщини шарів). Це перевищує більш ніж на порядок значення  $\rho$  для чистих металів у масивному стані (для Co  $\rho = 6,24 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, для Cu  $\rho = 1,5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, для Fe  $\rho = 9,71 \cdot 10^{-8}$  Ом·м) [6]. Очевидно, така величина питомого опору для відпалених плівок, в першу чергу, обумовлена дефектною структурою свіжесконденсованих шарів та дрібнодисперсністю кристалітів [7, 8].

Для стабілізації електричних властивостей і рекристалізації плівки проходили термообробку протягом декількох циклів відпалювання у температурному інтервалі (100-700) К. Слід відмітити, що для зразків Co / Cu(Ag) / Fe із  $d_N = (5-50)$  нм ( $d_N$  – товщина немагнітного шару), які пройшли термообробку за температури 700 К електронографічно фіксується трифазний склад ГЦК-Co + ОЦК-Fe + ГЦК-Cu (рис. 1б) та ГЦК-Co + ОЦК-Fe + ГЦК-Ag (рис. 2б), відповідно, з параметрами решітки близькими до параметрів решітки цих металів у масивному стані.

Середній розмір кристалітів, у залежності від товщини шарів, змінюється в межах (10-20) нм для

Co та Fe і (20-50) нм для Cu та Ag (рис. 1 а, рис. 2 а). У даних системах при товщині шарів  $d_{Co,Fe} = (30-50)$  нм,  $d_{Ag,Cu} = (10-40)$  нм індивідуальність шарів зберігається навіть після відпалювання зразків за температури 700 К.

Аналіз результатів проведеного пошарового аналізу компонент тришарових плівок Co / Cu / Fe / П показує, що в свіжесконденсованих (незалежно від товщини шарів) зразках спостерігається незначна взаємна дифузія (рис. 3а, рис. 4а). Згідно діаграми стану, для досліджуваних плівкових систем характерна обмежена розчинність компонент. Тому наявність області незначної взаємодифузії може бути зумовлена дифузією по межах зерен а також конденсаційно-стимульованою дифузією.

Після термообробки зразків цих товщин за  $T_{відп} = 700$  К спостерігається подальше незначне проникнення атомів Co, Fe та Cu до сусідніх шарів (рис. 3б), проте система продовжує залишатися тришаровою. Пояснити це, скоріш за все, можна як незначною дифузією по межах зерен, так і відведенням атомів дифузанта від меж зерен в об'єм кристалітів. Необхідно зауважити, що однією з особливостей досліджуваних систем (на основі кобальту та міді) є можливість утворення високодисперсних магнітних гранул кобальту в немагнітній матриці міді. Тому, можливо, у відпалених плівках у центральному шарі (немагнітний прошарок) частково реалізується гранульований стан Co. У той же час, при достатньо товстому немагнітному прошарку ( $d_{Cu} > 10$  нм) можна стверджувати, що в цій системі значною мірою зберігається індивідуальність окремих шарів.

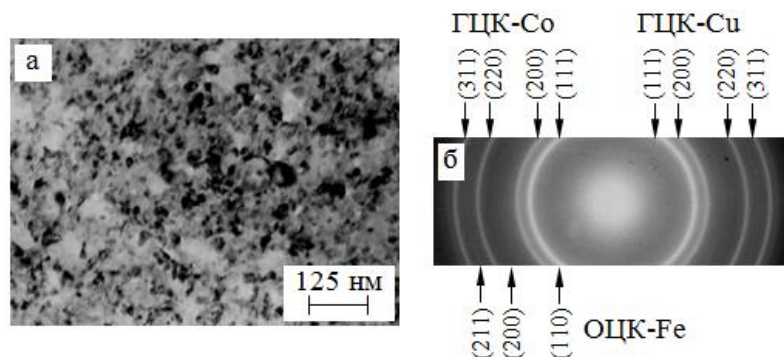


Рис. 1 – Кристалічна структура (а) та електронограма (б) відпаленої за температури 700 К тришарової плівки Co / Cu / Fe ( $d_{Co,Fe} = 35$  нм,  $d_{Cu} = 10$  нм)

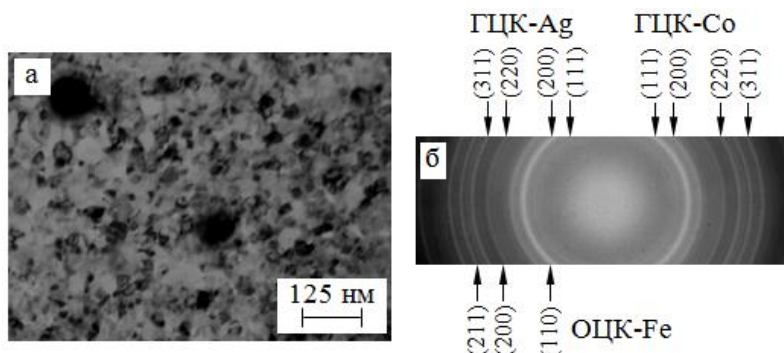


Рис. 2 – Кристалічна структура (а) та електронограма (б) відпаленої за температури 700 К тришарової плівки Co / Ag / Fe ( $d_{Co,Fe} = 35$  нм,  $d_{Ag} = 20$  нм)

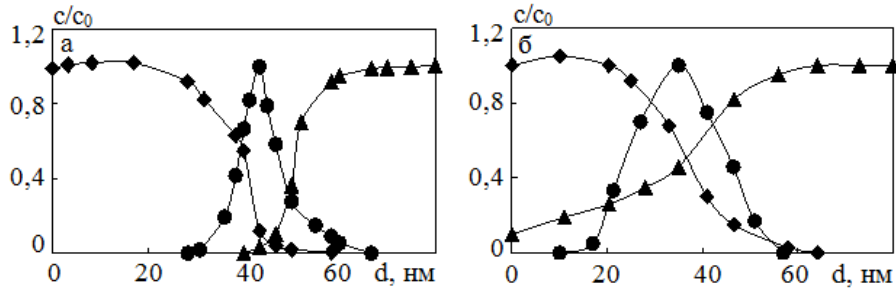


Рис. 3 – Дифузійні профілі для плівок Co(35 нм) / Cu(20 нм) / Fe(35 нм) / П (◆◆◆ - Co, ●●● - Cu, ▲▲▲ - Fe) у невідпаленому (а) та відпаленому за температури 700 К (б) стані ( $c$  – концентрація даного елемента на певній глибині  $x$ ,  $c_0$  – максимальна концентрація даного елемента)

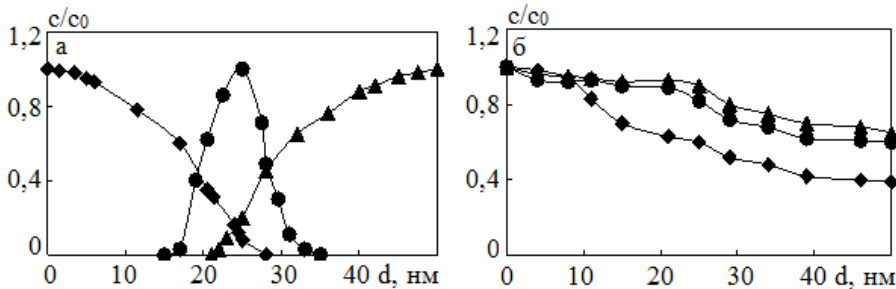


Рис. 4 – Дифузійні профілі для плівок Co(20 нм) / Cu(5 нм) / Fe(20 нм) / П (◆◆◆ - Co, ●●● - Cu, ▲▲▲ - Fe) у невідпаленому (а) та відпаленому за температури 700 К (б) стані ( $c$  – концентрація даного елемента на певній глибині  $x$ ,  $c_0$  – максимальна концентрація даного елемента)

Зазвичай незначний вплив відпалювання на протікання дифузійних процесів пояснюється (див., наприклад, [8]) дифузійним насиченням (вже на стадії конденсації верхнього шару) меж зерен. Цей результат якісно узгоджується з даними щодо дослідження фазового складу, згідно яких як невідпалені, так і відпалені за  $T_{відп} = 700$  К плівки можна вважати тришаровими. Ще одним доказом суцільності немагнітного прошарку у відпалених за  $T_{відп} = 700$  К плівках Co / Cu / Fe / П є реалізація в них ефекту гігантського магнітоопору. Хоча, слід зауважити, що повне дифузійне перемішування шарів для плівок з товщиною шарів  $d_{Co,Fe} = (10-20)$  нм та  $d_{Cu} < 5$  нм (рис. 4б), спостерігається при їх відпалюванні за  $T_{відп} = 700$  К. Ці результати підтверджуються також і електронографічними дослідженнями.

Для визначення ефективного коефіцієнта дифузії  $D$  в плівках використовувалось співвідношення Р. Уїшпа [9]. Коефіцієнти дифузії, розраховані для плівкових систем, складовими яких є Co, Fe і Cu, становлять  $(10^{-18} \cdot 10^{-20})$  м<sup>2</sup>/с. Ця величина набагато перевищує величину коефіцієнта об'ємної дифузії для масивних зразків з такими ж складовими  $(10^{-41}$  м<sup>2</sup>/с). Скоріш за все, причиною цього є те, що в плівках дифузія в основному відбувається по межах зерен, а їх площа набагато більша і вони є більш дефектними ніж в масивних рівноважних зразках.

При відпалюванні досліджуваних плівкових зразків спостерігається необоротне зменшення їх електроопору внаслідок вдосконалення їх структури («заліковування» дефектів, збільшення розмірів кристалітів).

Ця особливість поведінки електроопору є характерною і для одношарових плівок, для яких процес «заліковування» дефектів описується теорією Венда

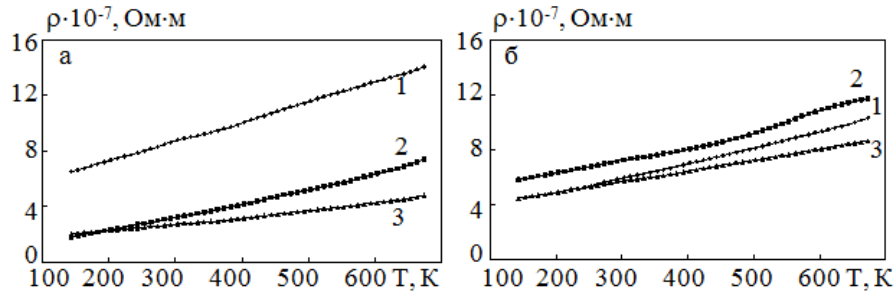
[10]. Слід відзначити, що і для тришарових плівок, в складі яких є шари міді ( $d_{Cu} = (2-10)$  нм) чи срібла ( $d_{Ag} = (2-20)$  нм), також спостерігається істотне зменшення  $\rho$  в результаті відпалювання. Їх електричний опір (відпалення за температури 700 К) зменшується у 4-5 разів. У випадку більш товстих немагнітних прошарків ( $d_{Cu} > 10$  нм,  $d_{Ag} > 20$  нм) після відпалювання за 700 К спостерігається зменшення опору лише у 2-3 рази.

Пояснення цих відмінностей у зменшенні питомого електроопору у результаті відпалювання для плівок з різною товщиною немагнітних прошарків, на нашу думку, слід шукати в різних ступенях дефектності плівок Cu та Ag, слід також враховувати при цьому і особливості протікання в них дифузійних процесів. Наявність (або відсутність) неперервності немагнітного прошарку також суттєво впливає на зміну питомого електроопору.

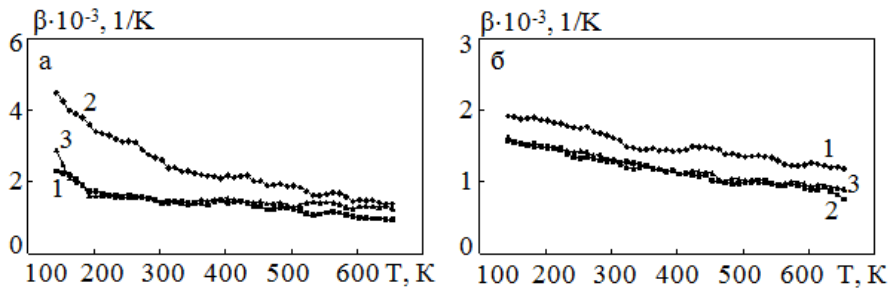
Для плівок, відпалених за  $T_{відп} = 700$  К протягом 30 хвилин, спостерігається повна стабілізація електричних властивостей. Надалі, якщо не буде спеціальних застережень, графіки будуть приведені тільки для плівок, які пройшли відповідну термообробку.

Температурні залежності питомого електроопору і ТКО для плівок Co / Ag / Fe та Co / Cu / Fe представлені на рис. 5 та рис. 6. У температурному інтервалі (150-600) К фіксується квадратична за температурою залежність  $\rho(T)$ , яка скоріш за все обумовлена електрон-магнітною взаємодією. Необхідно, однак, зауважити, що в рамках досягнутої точності експерименту конкретний характер залежності  $\rho(T)$  встановити важко.

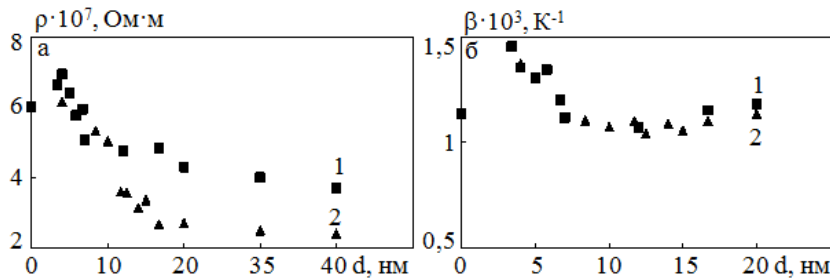
Наша точність вимірювань не дає змоги виявити на залежностях  $\beta(T)$  для тришарових плівок особливості, пов'язані із характеристичними точками (тем-



**Рис. 5** – Температурна залежність питомого опору для відпалених за  $T_{відп} = 700$  К плівок: а – Co / Ag / Fe / П (1 –  $2d_F = 40$  нм,  $d_N = 10$  нм; 2 –  $2d_F = 70$  нм,  $d_N = 15$  нм; 3 –  $2d_F = 50$  нм,  $d_N = 20$  нм); б – Co / Cu / Fe / П (1 –  $2d_F = 70$  нм,  $d_N = 4$  нм, 2 –  $2d_F = 40$  нм,  $d_N = 6$  нм; 3 –  $2d_F = 60$  нм,  $d_N = 20$  нм)



**Рис. 6** – Температурна залежність ТКО для відпалених за  $T_{відп} = 700$  К плівок: а – Co / Ag / Fe / П (1 –  $2d_F = 40$  нм,  $d_N = 10$  нм; 2 –  $2d_F = 70$  нм,  $d_N = 15$  нм; 3 –  $2d_F = 50$  нм,  $d_N = 20$  нм); б – Co / Cu / Fe / П (1 –  $2d_F = 70$  нм,  $d_N = 4$  нм, 2 –  $2d_F = 40$  нм,  $d_N = 6$  нм; 3 –  $2d_F = 60$  нм,  $d_N = 20$  нм)



**Рис. 7** – Розмірна залежність питомого опору (а) та ТКО (б) для тришарових плівкових систем: 1 – Co / Cu / Fe / П; 2 – Co / Ag / Fe / П ( $d_{Co} = d_{Fe} = 30$  нм)

пература Дебая  $T_D(\text{Co}) = 445$  К,  $T_D(\text{Ag}) = 225$  К,  $T_D(\text{Cu}) = 343$  К,  $T_D(\text{Fe}) = 467$  К і температури  $\theta_1 = 590$  К (перехід від  $\rho \sim T^2$  до  $\rho \sim T$ ) та  $\theta_2 = 180$  К (перехід від  $\rho \sim T^3$  до  $\rho \sim T^2$ ) [11, 12]. Якщо аномалії в них існують, то за величиною вони принаймні не перевищують значень  $(0,1-0,2) \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ .

На рис. 7 представлені експериментальні залежності питомого опору та ТКО від товщини прошарку  $d_N$ , отримані за кімнатної температури. Точка на вісі ординат ( $d_N = 0$ ) відповідає двошаровій плівці Co / Fe. Бачимо, що у випадку малих ефективних товщин немагнітного прошарку ( $d_N < 10$  нм) максимум залежності  $\rho(d_N)$  слабо виражений, що скоріш за все обумовлено дифузним характером взаємодії електронів провідності з інтерфейсами провідника та структурною несучільністю прошарку. При подальшому збільшенні  $d_N$  залежність монотонно спадає. Залежності  $\nu(d_N)$  також мають немонотонний характер з тих же причин.

**4. ВИСНОВКИ**

Для відпалених за температури 700 К тришарових плівок Co / Ag / Fe та Co / Cu / Fe з  $d_N = (5-40)$  нм електронографічно фіксується трифазний склад ГЦК-Co, Cu, Ag та ОЦК-Fe, відповідно.

Проведені дослідження дифузійних процесів методом ВІМС для невідпалених та відпалених за температури 700 К плівкових зразків Co / Cu / Fe / П показали, що в свіжесконденсованих плівках з  $d_{Co,Fe} = (10-50)$  нм та  $d_{Cu} = (3-20)$  нм зберігається індивідуальність шарів. Відпалювання за  $T_{відп} = 700$  К зразків з  $d_{Co,Fe} = 10-20$  нм,  $d_{Cu} = < 5$  нм призводить до повного дифузійного перемішування.

У системах Co / Cu / Fe при товщині шарів  $d_{Co,Fe} = (30-50)$  нм,  $d_{Cu} = (10-40)$  нм зберігається індивідуальність шарів після відпалювання за температури 700 К.

Залежності питомого опору та ТКО від товщини прошарку міді є немонотонними, що на нашу думку пов'язано з дифузним характером розсіювання електронів провідності інтерфейсами провідника.

## The Electrical Conductivity of the Three-layer Polycrystalline Films Co / Ag(Cu) / Fe in the Conditions of Atoms Interdiffusion

V.B. Loboda, V.M. Kolomiets, S.M. Khursenko, Yu.O. Shkurdoda

*Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko, 87, Romens'ka str., 40002 Sumy, Ukraine*

The paper presents results of experimental studies of crystal structure and electrical resistivity in the three-layer Co / Ag / Fe and Co / Cu / Fe nanocrystalline films and. It has been shown that all the samples, annealed at 700 K with  $d_{\text{Cu,Ag}} > 5$  nm, are three-phase (FCC-Co, FCC-Ag, FCC-Cu, respectively, and BCC-Fe). The dependence of the three-layer films resistivity on the layer thickness has been obtained experimentally. It has been detected that the above-mentioned dependence is nonmonotonic, which is conditioned by the diffuse nature of the interaction of electrons with interfaces of the conductor.

**Keywords:** Crystal structure, Phase composition, Interdiffusion, Diffusive type, Resistivity, Thermal coefficient of resistance, Interface.

## Электропроводность трехслойных поликристаллических пленок Co / Ag(Cu) / Fe в условиях взаимодиффузии атомов

В.Б. Лобода, В.Н. Коломиец, С.Н. Хурсенко, Ю.А. Шкурдода

*Сумский государственный педагогический университет им. А.С. Макаренко, ул. Роменская, 87, 40002 Сумы, Украина*

В работе представлены результаты экспериментальных исследований кристаллической структуры и электросопротивления в трехслойных нанокристаллических пленках Co / Ag / Fe и Co / Cu / Fe. Показано, что все отожженные при 700 К образцы пленок с  $d_{\text{Cu,Ag}} > 5$  нм являются трехфазными (ГЦК-Co, ГЦК-Ag, ГЦК-Cu, соответственно, и ОЦК-Fe). Экспериментально получена зависимость удельного электросопротивления трехслойных пленок от толщины прослойки. Показано, что указанная зависимость носит немонотонный характер, что обусловлено диффузным характером взаимодействия электронов с интерфейсами проводника.

**Ключевые слова:** Кристаллическая структура, Фазовый состав, Взаимная диффузия, Диффузионный профиль, Удельное электросопротивление, Термический коэффициент сопротивления, Интерфейс.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пул Ч.П., Оуэнс Ф.Дж., *Нанотехнологии* (Техносфера, Москва, 2006).
2. Л.В. Однодворець, С.І. Проценко, А.М. Черноус, *Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівокових матеріалів в умовах фазоутворення* (СумДУ: Суми: 2011).
3. Л.В. Дехтярук, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, *Успехи физ. мет.* **8**, 21 (2007).
4. А.Г. Басов, Ю.О. Шкурдода, Л.В. Дехтярук, А.М. Черноус, *Успехи физ. мет.* **11**, 461 (2010).
5. Y.A. Shkurdoda, V.B. Loboda, L.V. Dekhtyaruk, *Metallofiz. Nov. Technol.* **30**, 295 (2008).
6. И.К. Кикоин, *Таблицы физических величин*. Справочник, (Атомиздат: Москва: 1976).
7. В.Б. Лобода, Ю.А. Шкурдода, С.Н. Пирогова, *Вісник СумДУ* **8**, 107 (2004).
8. L. Odnodvoretz, S. Protsenko, O. Synashenko, D. Velykodnyi, I. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* **44** No1, 74 (2009).
9. И. Каур, В. Густ. *Диффузия по границам зерен и фаз*. (Машиностроение: Москва: 1991).
10. Л. Майселл, Р. Гленг, *Технология тонких пленок: справочник, Т. 2* (Сов. Радио: Москва: 1977).
11. Г.В. Самсонов. *Физико-химические свойства элементов*. Справочник (Наук.думка: Киев: 1965).
12. И.Ю. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамония, А.В. Яременко, *УФЖ* **29**, 920 (1984).