

УДК 538.975-022532

КП

№ держреєстрації 0109U001387

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2
e-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

_____ А.М.Чорноус

З В І Т

**ПРО НАУКОВО - ТЕХНІЧНУ РОБОТУ
ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРО- І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СПІН-ЗАЛЕЖНИМ РОЗСПІВАННЯМ
ЕЛЕКТРОНІВ
(проміжний)**

Начальник НДЧ,

к.т.н., доцент

В.А.Осіпов

Керівник НТР,

д.ф.-м.н., професор

І.Ю.Проценко

Суми – 2009

Рукопис закінчено 15 грудня 2009 року

Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол № 5 від 27.12.2009 р.

СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д.ф.-м.н., професор	І.Ю. Проценко (вступ, підрозділ 1.2.2, висновки)
Старший науковий співробітник, д.ф.-м.н., доцент	А.М. Черноус (підрозділ 1.2.3)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н., доцент	Л.В.Однодворець (підрозділ 1.2.1, список умов.позначень)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	С.І. Проценко (підрозділ 1.2.3)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н., доцент	Н.І. Шумакова (підрозділ 2.1.2, список посилань)
Молодший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	І.В.Чешко (підрозділ 2.1.2)
Молодший науковий співробітник	Д.В.Великодний (підрозділ 1.1)
Молодший науковий співробітник	О.В.Синашенко (підрозділ 2.1, 2.1.1)
Інженер II категорії	О.С.Лободюк (підрозділ 1.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 40 с., 15 рис., 6 таблиць, 22 джерела.

Об'єкт досліджень – процеси фазоутворення і взаємної дифузії атомів у двошарових плівкових системах на основі Fe і Cr та Co і Cu, Ag або Au, в яких реалізується спін-залежне розсіювання електронів в результаті стабілізації гранульованого стану в твердих розчинах.

Мета роботи – вивчення взаємної дифузії атомів і супутніх їй процесів фазоутворення у двошарових плівкових системах Fe/Cr, Co/Cu, Co/Ag та Co/Au і розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії атомів; встановлення експериментальних умов формування гранульованого стану на основі твердих розчинів.

Методи дослідження – вакуумна пошарова конденсація, електронна мікроскопія і електронографія, рентгенографія, вторинна іонна мас-спектрометрія.

Установлено, що у плівкових системах Fe/Cr і Co/Cu утворюються тверді розчинні із необмеженою розчинністю компонент, причому у випадку Co/Cu – із елементом гранульованого стану. В плівкових системах на основі Co і Ag або Au утворюються тверді із обмеженою розчинністю компонент. Результати досліджень взаємної дифузії атомів підтверджують висновки про структурно-фазовий стан, які отримані на основі електронно-мікроскопічних і дифракційних досліджень.

Результати НДР можуть бути використані у різних галузях нано- і мікроелектроніки, фізики тонких плівок і мікроприладобудування.

ДВОШАРОВІ ПЛІВКИ, ФАЗОУТВОРЕННЯ, ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ, ЕЛЕКТРОНОГРАФІЯ, РЕНТГЕНОГРАФІЯ, ВТОРИННА ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ.

ЗМІСТ

	С.
Перелік умовних позначень, символів, одиниць і термінів.....	5
Вступ.....	6
1 Структурно-фазовий стан багат шарових плівкових систем.....	9
1.1 Методика і техніка експерименту.....	9
1.2 Структурно-фазовий стан	14
1.2.1 Системи на основі Fe і Cr.....	14
1.2.2 Системи на основі Co і Cu.....	16
1.2.3 Системи на основі Co і Ag або Au.....	21
2 Дифузійні процеси у багат шарових плівкових системах.....	29
2.1 Методика і техніка експерименту	29
2.2 Взаємна дифузія атомів.....	29
2.2.1 Дифузія у плівкових системах Fe/Cr.....	29
2.2.2 Дифузія у плівкових системах Cu/Co і Ag(Au)/Co	33
Висновки	37
Перелік посилань.....	39

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

d – товщина плівки;

L – середній розмір кристаліта;

d_{hkl} , a – міжплощинна відстань і параметр ґратки;

2Θ - кут дифракції;

т.р. – твердий розчин;

T_n , T_e - температура підкладки, відпалювання;

П, МП – підкладка, межа поділу шарів;

ВІМС – вторинно-іонна мас-спектрометрія;

ОЕС – оже-електронна спектроскопія;

КСД, ТД – конденсаційно-стимульована дифузія, термодифузія;

D – ефективний коефіцієнт дифузії;

l – довжина дифузійного пробігу атома;

$\Delta l = l_{ТД} - l_{КСД}$ - довжина термодифузійного пробігу атомів;

τ - час дифузії

ВСТУП

Великий інтерес до вивчення різних властивостей багатошарових плівкових систем і мультишарів із спін-залежним розсіюванням електронів пов'язаний як із можливістю спостереження явищ фундаментального характеру, так і широкими їх функціональними можливостями у різних галузях мікро- і наноелектроніки, спінтроніки, обчислювальної техніки [1, 2].

Перехід до багатошарових систем спричиняє ряд специфічних для таких зразків ефектів і процесів. Мова, зокрема, іде про явище гігантського магнітного опору (ГМО), великий внесок в який дає інтерференція електронних хвиль, відбитих від зовнішніх і внутрішніх меж поділу (інтерфейсів), які розділяють магнітні і немагнітні шари. Крім того наявність інертфейсів спричиняє свої особливості взаємної дифузії атомів, фазоутворення на межах поділу або в об'ємі окремих шарів, тобто може мати місце утворення плівкових систем із багатофазною структурою, в т.ч. із твердими розчинами (т. р.) і інтерметалідами. Оскільки плівкові системи, про які іде мова, характеризуються не тільки як нанорозмірні, але і нанокристалічні, то дифузійні процеси будуть мати аномальний характер [3, 4]. Зокрема, мова іде про той випадок [5], коли межа зерен насичується інорідними атомами, а їх об'ємна дифузія обмежена. Це обумовлює залежність від часу коефіцієнта зерномежової дифузії. У свою чергу, наявність на межах зерен (МЗ) інорідних атомів впливає на електрофізичні властивості, оскільки змінюється величина коефіцієнтів проходження електронами МЗ [6, 7] і відбуваються фазові переходи (див., наприклад, [8]).

Нанорозмірний характер складових багатошарової системи чи мультишарів спричиняє значні затруднення при дослідженні процесів взаємної дифузії. Зокрема, ряд таких методів як вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС), рентгенівський мікроаналіз, обернене резерфордівське розсіювання мало придатні для цих цілей. Найбільш коректно, як показано в роботах [9 - 11], у цьому випадку використовувати метод оже-електронної спектроскопії (ОЕС) як неруйнівний метод, який не спричиняє електронно-стимульовану дифузію, на відміну від

методу ВІМС, при використанні якого спричиняється іонно-стимульована дифузія (більш детально див. [11]). Широке узагальнення відомих на 2007 рік результатів стосовно дифузійних процесів і фазоутворення у плівкових системах із спін-залежним розсіюванням електронів було здійснено у роботі [12].

Не дивлячись на те, що розмірні ефекти в тензочутливості одно- і багатошарових плівок вивчений досить повно (узагальнення найбільш відомих експериментальних результатів та теоретичних моделей здійснено в роботах [13, 14]), залишаються маловивченими плівкові матеріали, в яких можлива реалізація, або реалізується спін-залежне розсіювання електронів. Відомо [15], що в цих матеріалах має місце при певних умовах спін-залежне поляризований перенос електричного заряду, визначальну роль в якому відіграє шорсткість інтерфейсів, а також можливість стабілізації гранульованого стану [16] (див. також [2, 17] і цитовану в них літературу). До числа таких багатошарових плівкових систем і мультишарів відносяться плівкові зразки на основі Fe і Cr; Co і Cu; Co і Ag; Co і Au та деяких інших металів і сплавів [17]. У всіх перерахованих плівкових системах при одночасній чи пошаровій конденсації компонент утворюються т.р. з необмеженою розчинністю компонентів (системи Fe/Cr і Co/Cu) або обмеженою (Co/Ag і Co/Au) із стабілізацією гранульованих т.р. Особливо підкреслимо, що в масивних зразках спостерігається обмежена розчинність атомів Fe у Cr, Co у Cu, Ag або Au. Плівкові системи із спін-залежним розсіюванням електронів у вигляді мультишарів, гранульованих сплавів або спін-клапаних структур на основі металів Fe і Cr та Co і Cu, Au чи Ag є матеріалами найбільш перспективними для практичного використання. Незважаючи на велику кількість робіт присвяченим вивченню фізичних властивостей даних систем (див. наприклад, літературу, цитовану в [12]) повної картини їх структурних особливостей не встановлено. Як з'ясувалося, результати наших електронографічних та мікроскопічних досліджень структурно-фазового стану даних плівкових систем, що досліджувалися на попередніх етапах даної роботи, також не можуть однозначно інтерпретуватися в силу специфіки нанорозмірності чи нанокристалічності цих плівкових систем. Перш за все, мова іде про макроскопічний розмірний ефект, згідно якого в

високодисперсних системах розчинність обмежено розчинних компонентів, у відповідності із діаграмами стану, завжди збільшується у порівнянні з масивними зразками. Також в таких об'єктах можливе протікання рекристалізаційних процесів, навіть при кімнатній температурі. Згідно результатів досліджень у таких нанорозмірних плівкових системах із спін-залежним розсіюванням електронів як Co/Au та Co/Ag при пошаровій конденсації при кімнатній температурі зберігається двофазність, а при подальшій термічній обробці до $T=700$ К відбувається утворення обмежених т.р. (Au, Co) та (Ag, Co) та стабілізація гранульованого стану Co (особливо чітко виражене в поєднанні Co/Ag). Але компоненти в системі Co-Ag згідно діаграми стану [18] взагалі не змішуються, хоча відомі факти розчинності атомів Co в Ag до 3,3% у рідкому стані. Діаграма стану системи Co-Au має хоча і евтектичний характер, який сприяє утворенню т.р. та проміжних фаз, але також має вкрай малу обмежену розчинність компонент. Слід відмітити, що подібні гранульовані наноструктури з розподіленими в немагнітній матриці гранулами магнітної фази формуються, як правило, шляхом одночасної конденсації на підкладку двох металевих компонент.

При формуванні плівкових структур потрібні більш детальні дослідження та чітке розуміння таких аспектів, як ступінь збереження інтерфейсів, місце локалізації т.р. та гранул Co в об'ємі плівкових структур. Вирішення цих питань дозволяє вирішити ряд проблем, таких як енергозбереження, збільшення щільності логічних елементів, створення принципово нових електронних компонентів, збільшення швидкості обробки даних.

Виходячи із вищенаведеного, мету наших досліджень можна сформулювати таким чином: вивчення взаємної дифузії атомів і супутніх їй процесів фазоутворення при термообробці в плівкових системах на основі Fe і Cr; Cu і Co; Ag(Au) і Co.

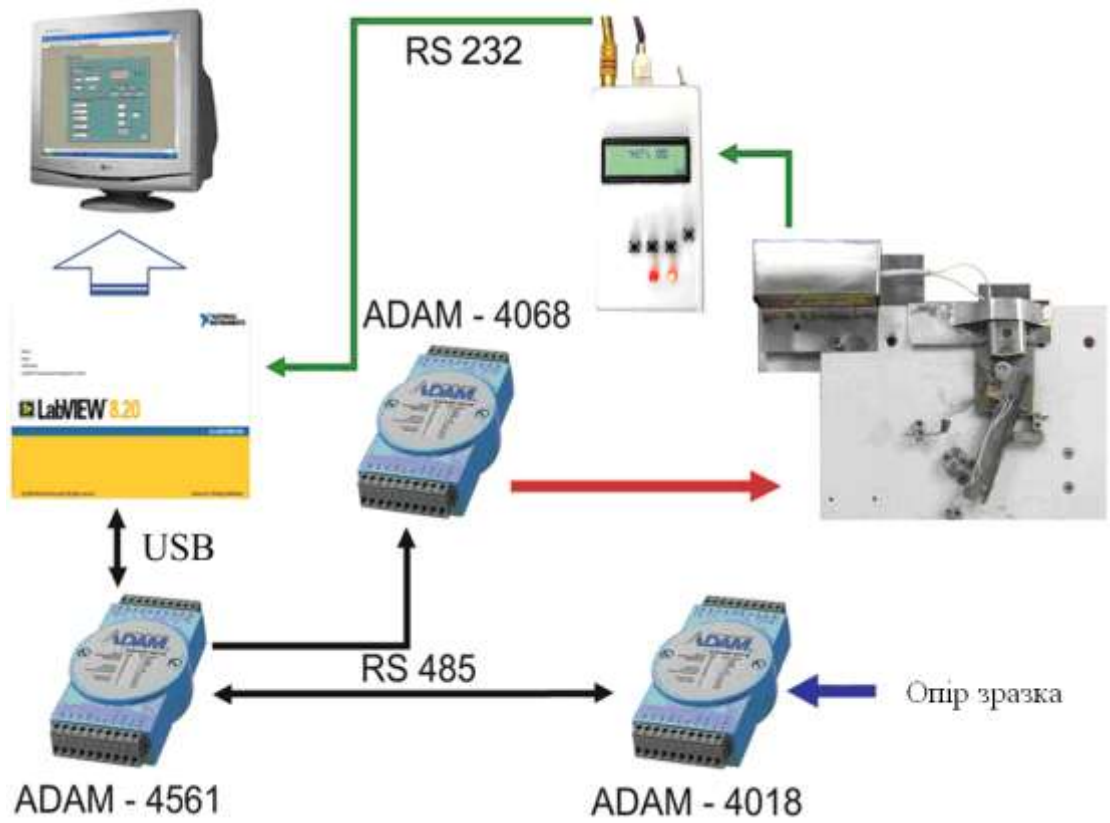
1 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ

1.1 Методика і техніка експерименту

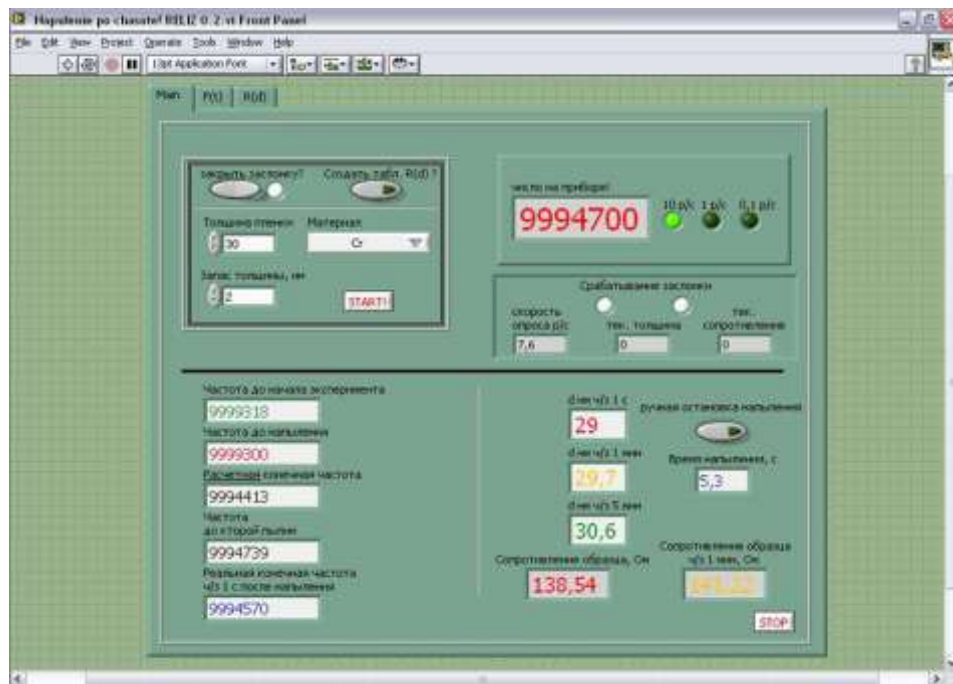
Для дослідження структурно-фазового стану плівкові системи отримувалися методом вакуумної конденсації металів в установці ВУП 5М при тиску залишкової атмосфери 10^{-3} - 10^{-4} Па. Інтервал товщин окремих шарів складав величину 10-50 нм, швидкість конденсації – від 0,1 до 1 нм/с. Температура підкладки із плівки вуглецю ($d \cong 10$ нм) під час конденсації мала постійне значення 300К, а температура відпалювання змінювалася в інтервалі 300-700К. Оскільки в наших експериментах надзвичайно важливим параметром виступає товщина окремих шарів, то нами була виготовлена [18] автоматизована система (рис.1.1), що дозволяє отримувати шляхом вакуумного напилення тонкоплівкові зразки заданої товщини.

Систему можна розділити на такі складові частини: система контролю та вимірювання товщини конденсованої металевої плівки (включає в себе пластину кварцу, на яку осаджується плівка, зовнішній генератор та частотомір); система зворотного зв'язку комп'ютера з вакуумною системою; персональний комп'ютер з відповідним програмним забезпеченням, розробленим в середовищі програмування LabVIEW 8.50.

Частотомір, який використовується в даній автоматизованій системі, є самостійно виготовленим приладом, який має можливість підключення до комп'ютера по інтерфейсу RS-232, і забезпечує зчитування показів з частотою до 10 р/с. Заслінка, що розміщена в вакуумній камері і дозволяє керувати процесом конденсації плівки, приводиться в рух вакуумним електродвигуном. Управляюча напруга на двигун поступає з блока живлення через модуль електромагнітних реле ADAM-4068.



а



б

Рисунок 1.1 - Структурна схема автоматизованої системи (а) та інтерфейс розробленого програмного забезпечення (б)

Система працює наступним чином. В робочому вікні спеціально розробленого програмного забезпечення вказується матеріал та товщина плівки, яку необхідно отримати. Оскільки процес зворотного зв'язку займає певний проміжок часу (швидкість реакції механіки складає близько 150 мс) при високих швидкостях конденсації плівки (~ 10 нм/с) необхідно вказувати певну похибку (запас) на товщину майбутньої плівки. Після запуску програма починає зчитувати значення частоти, що в даний момент вимірюється частотоміром. Подальша роль експериментатора полягає в процесі включення випарників та доведенні їх до стану, коли починається рівномірний процес конденсації матеріалу з випарника. Потім експериментатор подає відповідну команду управляючій програмі (шляхом натиснення кнопки на блоці керування частотоміра) і переведенням його з режиму зчитування 1 раз за секунду в режим зчитування 10 разів/с). Надалі програма бере керування процесом на себе і фіксує початкове значення частоти кварцового резонатора та відкриває заслінку, що закриває кварц та підкладку, на яку буде наноситися плівка. Починається процес конденсації плівки. Програма безперервно зчитує частоту кварцу та за відповідною формулою розраховує товщину плівки. При досягненні необхідної величини система зворотного зв'язку видає команду на закриття заслінки. Після закінчення процесу конденсації програма обраховує товщину плівки отриману в ході виконання експерименту. Обрахунок товщини плівки відбувається одразу після закінчення конденсації, через 1 та через 5 хвилин, з метою уточнення значень товщини отриманої плівки. Автоматизована система дає можливість отримувати тонкоплівкові зразки заданої товщини з точністю ± 1 нм і будувати графік залежності $d(t)$.

Вимірювання товщини у процесі конденсації здійснювалось методом кварцового резонатора. Як датчик товщини використовувалися кварцові пластини РГ-08 з резонансною частотою 10 МГц, що вмикалися в схему генератора. Для живлення генератора використовувалося стабілізоване джерело живлення Б5-50. Частота вихідного сигналу вимірювалася приладами Ф5035 або ЧЗ-34А. Товщина плівок визначалася за співвідношенням:

$$d = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f \cdot f_q^2} \cdot (f_q - f),$$

де ρ_q , ρ_f – питома густина (кг/м³) кварцу та плівки відповідно; f_q , f – резонансні частоти кварцової пластини (Гц) перед та після наплення відповідно; $N_q = 1,668 \cdot 10^3$ Гц·м – частотна константа, яка залежить від кристалографічної орієнтації площини зрізу кварцової пластини. Одним з суттєвих джерел похибки вимірювання методом кварцового резонатора є температурна нестабільність його резонансної частоти. Указана похибка зводиться до мінімуму шляхом термостабілізації датчика товщини.

Структурно-фазовий стан плівкових систем був досліджений методами просвічуючої електронної мікроскопії та електронографії швидких електронів (мікроскоп ПЕМ-125К). Діапазон збільшень у режимі ПЕМ склав величину $(1-200) \cdot 10^3$ разів. При обробці електронограм користувались стандартною методикою. Вона полягає в наступному. Спочатку знаходять постійну приладу з використанням еталону (плівки Al товщиною 30÷40 нм) за допомогою формули:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0,$$

де d_{hkl}^0 – міжплощинні відстані еталону; D_{hkl}^0 – діаметри дифракційних кілець еталонного зразка.

Далі проводилось вимірювання діаметра дифракційних кілець наших зразків та розраховувалися відповідні їм міжплощинні відстані (d_{hkl}) та параметри решітки (a , c) з точністю $\pm 0,001$ нм за допомогою відомих співвідношень для кристалів кубічної та гексагональної сингоній :

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}, \quad a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + kh + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}.$$

Середній розмір кристалітів (L) визначався як за розширенням дифракційних ліній на електронограмах, так і по електронно-мікроскопічним знімкам шляхом побудови гістограм (залежність концентрації кристалітів від їх розміру) за стандартною методикою.

З метою вивчення ролі впливу структурних змін, стабільності інтерфейсів при термовідпалюванні на характеристики функціональних елементів на основі Co і Cu, Co і Ag та Co і Au використовувався метод рентгенівського аналізу з використанням двокристалного рентгенівського дифрактометра Bruker D8 Discover високої роздільної здатності.

У дифрактометрі використовувалось рентгенівське випромінювання $K_{Cu\alpha 1}$ та $K_{Cu\alpha 2}$ (прискорюючи напруга 40 кВ). Забезпечувався безперервний потік фотонів 10^9 фотон/с. Коліматор, що представляє собою параболічну поверхню з складним багатошаровим нелінійним покриттям, формує плоскопаралельний робочий промінь. Ширина променя формувалася діафрагмою з отвором у 2 мм (або 0,2 мм в режимі малокутової дифракції), що розташована відразу після коліматора. Для підвищення роздільної здатності приладу була використана діафрагма Солера.

Перед детектором розташовувалась приймаюча діафрагма з отвором у 5° (в режимі малокутової дифракції - $0,3^\circ$). Подвійний монохроматор (7) складався з двох квазіпаралельних кристалів LiF. При проходженні по монохроматору випромінювання, відбувалося 400-кратне його зломлення на кристалах. Робочими елементами детектора, що фіксує амплітуду відбитого від зразка випромінювання, є сцинтилюючі центри на NaI(Tl).

Вимірювання у спектральному режимі здійснювалося з постійними кроками повороту детектора $\Delta(2\theta)=0,01^\circ$ та повороту зразка $\Delta\omega=0,05^\circ$, відповідно. При малокутовій дифракції кут ω мав фіксоване значення 1° . Час фіксації випромінювання детектором на кожному кроці складав 30 с.

Розрахунок отриманих спектрів було здійснено за допомогою програмного забезпечення компанії IMD з використанням номінальних значень товщин окремих шарів як початкових умов. Для моделювання спектрів в режимі рефлектометрії використовували програмне забезпечення, розроблене в Університеті м. Брно (Чехія), яке дозволяло отримувати інформацію про середній розмір областей когерентного розсіювання D в діапазоні товщин плівок $150\div 200$ нм.

1.2 Структурно-фазовий стан

1.2.1 Системи на основі Fe і Cr

Дифракційні дослідження одношарових плівок Fe показали, що їх фазовий склад відповідає ОЦК α -Fe ($a = 0,288 \pm 0,001$ нм) із дуже малою кількістю Fe_3O_4 (на електроннограмі фіксується одна слабка і дуже розмита лінія (311)). Оскільки ця лінія фіксується і у двошарових зразках при усіх умовах конденсації, то є підстави вважати, що утворення оксиду відбувається завдяки атомам кисню, які розчинені у масивному зразку ст.3, з якого отримується плівка α -Fe. Але подальше окислення плівки α -Fe, яке ми будемо спостерігати, відбувається вже завдяки кисню, який надходить із залишкової атмосфери.

Розчинення атомів залишкової атмосфери у решітках плівок спричиняє виникнення мікронапружень $\Delta\varepsilon = \Delta a/a$ стискувального або розтягувального характеру величиною $\Delta\varepsilon_{\max} \cong 1\%$. Параметри решітки плівок Fe і Cr дещо збільшені у порівнянні з масивними зразками, що пояснюється умовами конденсації, зокрема, нагріванням підкладки і швидкістю конденсації, яка сприяє формуванню внутрішніх структурних мікронапружень.

У невідпаленому стані при $T_{II} = 300$ К досліджені одношарові плівки Fe і Cr дрібнодисперсні. Відпалювання викликає рекристалізаційні процеси, активність яких залежить від матеріалу плівкових зразків. За даними електронно-мікроскопічних досліджень для плівок відпалювання до 800-900К викликає збільшення середнього розміру зерна приблизно вдвічі і майже не залежить від матеріалу плівки.

При термовідпалюванні плівок Fe до $T \cong 873$ К їх фазовий склад суттєво не змінюється (на електроннограмах спостерігаються лише дві-три слабких лінії Fe_3O_4). Суттєві зміни відбуваються при $T > 1000$ К, коли починають утворюватися оксиди Fe_3O_4 і Fe_2O_3 .

Дослідженнями охоплювалися плівкові системи, в яких товщина верхнього шару (Cr) змінювалася, в той час як нижнього (Fe) залишалася фіксованою: Cr(10)/Fe(30)/П, Cr(30)/Fe(30)/П, Cr(60)/Fe(30)/П та Cr(70)/Fe(30)/П, а також

одношарові плівки Cr, які виступали компонентами двошарових систем та плівки Fe товщиною $d = 30, 40, 65$ і 100 нм. Рис.1.2 дає уявлення про типовий вигляд електроннограми та кристалічну структуру зразків, що були отримані у вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па при кімнатній температурі, а потім відпалювалися до $T \cong 700-800$ К, а розшифровка (таблиця 1.1) про їх фазовий склад після відпалу.

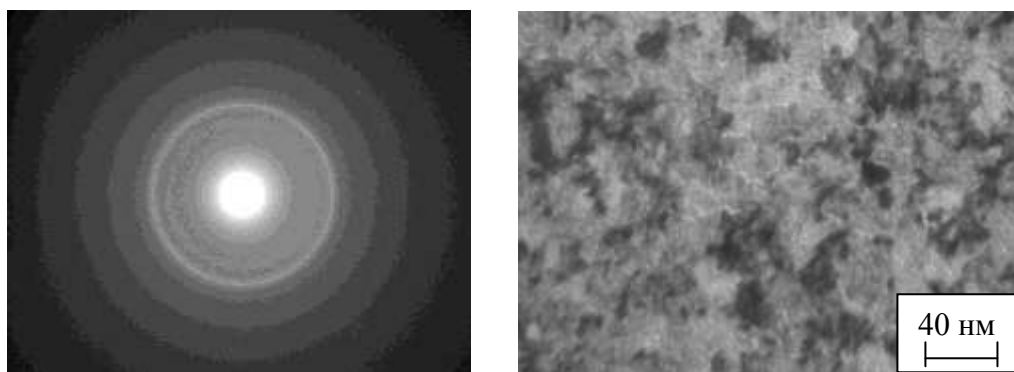


Рисунок 1.2 - Електроннограма і кристалічна структура двошарової плівки Cr(30)/Fe(30)/П

Таблиця 1.1 - Розшифровка дифракційної картини від плівкової системи Cr(30)/Fe(30)/П

№	I, в.о.	d, нм	hkl	a, нм	Фаза
1	Д.С.	0,205	110	0,289	твердий розчин(α -Fe,Cr)
2	ср.	0,145	200	0,290	"-
3	ср.	0,18	211	0,289	"-
4	сл.	0,102	220	0,288	"-
5	сл.	0,091	310	0,288	"-
6	сл.	0,077	321	0,289	"-
				$\bar{a}_c(\alpha\text{-Fe,Cr})=0,289$ нм	

Електроннографічні дослідження двошарових плівок дали до деякої міри неочікуваний результат, оскільки мали ОЦК-структуру, хоча, згідно діаграми стану [18], концентраційно-температурні інтервали відповідають евтектичному стану.

1.2.2 Системи на основі Co і Cu

Двошарові плівкові системи Co/Cu/П вже в щойносконденсованому стані втрачають індивідуальність окремих шарів. До такого висновку приходимо за результатами електроннографічних досліджень. На рис. 1.3 представлені електроннограми від плівки Cu(15)/Co(20)/П при $T_{\text{в}}=300$ К, 700 К та 900 К, а в таблиці 1.2 представлена розшифровка цих електроннограм при трьох температурах відпалювання. На електроннограмі фіксується дві групи кілець, перша із яких (2-га і 5-та лінії) відносяться до ГЦП-Co. Інша група ліній (1-ша, 3-тя, 4-та і 6-та) відносяться до твердого розчину (т.р.) (Cu, Co) на основі ГЦК-решітки Cu.

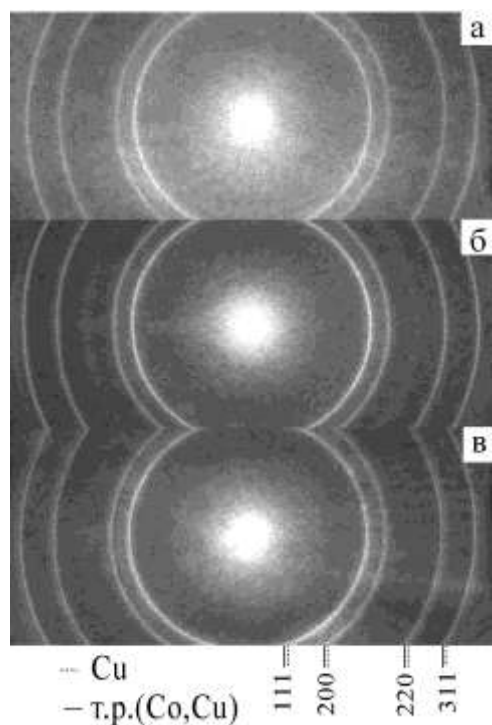


Рисунок 1.3 - Електроннограми від плівок Cu(15)/Co(20)/П при температурі відпалювання, К: 300 (а); 700 (б); 900 К (в)

До такого висновку приходимо, виходячи із того, що міжплощинні відстані для ГЦК-фази від плівок Cu/Co/П (рис.1.3) відрізняються від аналогічних для плівок чи масивних зразків ГЦК-Cu, а середній параметр ґратки \bar{a} (т.р.(Co, Cu))=(0,3588 - 0,3607) \pm 0,0005 нм менший, ніж у ГЦК-Cu. Аналіз електроннографічних даних дозволяє зробити висновок, що в невідпалених плівкових системах Cu/Co утворюється безперервний ряд твердих розчинів. При відпалюванні зразка

Co(15)/Cu(20)/П до температури 600 К істотних змін в фазовому стані не спостерігається, тобто стабілізується ГЦК-т.р.(Cu, Co) із гранулами ГЦП-Co.

У процесі подальшого відпалювання до $T_b = 600 \div 800$ К в системі Co/Cu відбувається поліморфний перехід ГЦП-Co \rightarrow ГЦК-Co. Після досягнення температури 800 К та подальшому охолодженню до 300 К на електронограмі спостерігається лінія $d_{hkl} = 0,2186$ нм, яка відповідає табличному значенню $d_{100} = 0,2158$ нм ГЦП-Co.

Логічно припустити, що зі збільшенням температури відпалювання спостерігається збільшення острівців та поява дефектів пакування, і, як наслідок цього, поява на електронограмах відносно слабких ліній, що відповідають ГЦК-Co. Але не можна з впевненістю казати, що вони відповідають саме ГЦК-Co і їх, в принципі, можна віднести і до ГЦК-Cu. Для плівки Cu(15)/Co(30)/П d_{hkl} для Co та Cu дуже близькі ($d_{220}(\text{Cu}) = 0,1271$ нм, $d_{220}(\text{ГЦП-Co}) = 0,1253$ нм, $d_{220} = 0,1256$ нм; $d_{311}(\text{Cu}) = 0,1083$ нм, $d_{311}(\text{ГЦП-Co}) = 0,1066$ нм, $d_{311} = 0,1071$ нм), а точність визначення міжплощинних відстаней складає $\pm 0,002$ нм. Але, виходячи з термодинамічних міркувань, треба зробити висновок що, скоріше за все, мова йде про утворення ГЦК – Co, і якщо припустити, що при термообробці твердий розчин частково розпадається з утворенням кристалітів Cu та ГЦК-Co, лінії від Co і Cu накладаються одна на одну. При досягненні температур 900 К спостерігається чітке розщеплення ліній на електронограмі на т.р. (Cu, Co) та ГЦК-Cu та поява лінії (101) ГЦП-Co поряд з ГЦК-Co (табл.1.2). Як і в попередніх випадках зберігається неоднозначність щодо визначення цієї лінії на електронограмі - її з однаковою ймовірністю можна віднести як до лінії ГЦК-Cu так і до лінії ГЦК-Co. На електронограмі від плівок Co(15)/Cu(20)/П, що пройшли відпалювання температури 900 К (рис.1.3 а), присутня лінія (101) до гексагонального кобальту, також з'являється група ліній які ми однозначно відносимо до ГЦК-Cu ($\bar{a}(\text{Cu}) = 0,3622$ нм) та т.р. ($\bar{a}(\text{т.р.}(\text{Cu, Co})) = 0,3588$ нм) з дещо зменшеним середнім розміром ґратки. Аналізуючи ці дані, можна

Таблиця 1.2 -Розрахунок електронограм від плівки Cu(15)/Co(20)/П

№ П/П	$T_B=300$ К					$T_B=600$ К					$T_B=900$ К				
	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм
1	Д.с.	0,2084	111	т.р.(Cu, Co)	0,3609	Д.С.	0,2086	111	т.р.(Cu, Co)	0,3613	Д.С.	0,209	111	Cu	0,3625
2	сл.	0,2041	111	ГЦП-Co	-	с.	0,1920	10.1	ГЦП-Co	-	сер.	0,207	111	т.р.(Cu, Co)	0,3588
3	с.	0,1802	200	т.р.(Cu, Co)	0,3604	сер.	0,1780	200	т.р.(Cu, Co)	0,3560	сер.	0,2035	111	ГЦК-Co	0,3524
4	сер.	0,1279	220	т.р.(Cu, Co)	0,3617	сер.	0,1267	220	т.р.(Cu, Co)	0,3583	сер.	0,1919	10.1	ГЦП-Co	-
5	сл.	0,1256	22.0	ГЦП-Co	-	сер.	0,1085	311	т.р.(Cu, Co)	0,3560	сер.	0,181	200	Cu	0,3620
6	сер.	0,1085	311	т.р.(Cu, Co)	0,3598	-	-	-	-	-	сер.	0,180	200	т.р.(Cu, Co)	0,3590
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	сер.	0,128	220	Cu	0,3619
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	сл.	0,126	220	т.р.(Cu, Co)	0,3586
\bar{a} (т.р.(Cu, Co))=0,3607±0,0005 нм					\bar{a} (т.р.(Cu, Co))=0,3590±0,0005 нм					\bar{a} (т.р.(Cu, Co))=0,3588±0,0005 нм; \bar{a} (Cu)= 0,3622±0,0005 нм; a_0 (Cu)=0,3615 нм [147];					

говорити, що після охолодження до 300К т. р. розпадається не повністю, і після часткового його розпаду наночастинки ГЦП-Со локалізуються в об'ємі плівки Cu та т.р.

Мікроструктура досліджуваних систем на основі Cu і Со як і картини дифракції суттєво залежать від товщини та процентного вмісту атомів обох компонент. Так на рис.1.4 приведені мікроструктури плівок з рідною загальною товщиною: Cu(10)/Со(10)/П (а, в), Cu(5)/Со(5)/П (г) та Cu(15)/Со(20)/П (г) у невідпаленому (а) та відпаленому до 700 К (б, в) і 900 К (г) станах. У невідпалених плівках з однаковою товщиною обох шарів (рис.1.4 а) формуються полікристалічна структура т.р.(Cu, Со) за своєю структурою схожа на плівку одношарової міді, але із середнім розміром кристалітів меншим майже в два рази. Відпалювання такої плівки до 900 К призводить до розділення атомів по фазах з розмитою огранкою областей т.р. та міді та чітких гранул Со. Мікроструктури плівок з відносно товщим шаром Со та приблизно однаковим співвідношенням товщини шару Cu і Со відпалені до 900 К також трьохфазні. Причому в першому випадку чітко видно структуру нижнього шару ГЦК-Со, областей т.р. та утворень гранул ГЦП-Со в їх об'ємі. В іншому – область т.р., Cu та відносно великих гранул ГЦП-Со. При ультратонких товщинах ($1 \leq d \leq 8$ нм) з приблизно однаковим співвідношенням структура являє собою острівцеве нанокристалічне утворення, що в процесі відпалювання приходить до структури показаної на рис. 1.4 б. Слід відмітити, що дана структура задається шаром Cu і середній розмір острівцевих утворень т.р. складає $\cong 10 \div 15$ нм.

Висновки, сформульовані за результатами електроннографічних та мікроскопічних досліджень, знаходять своє підтвердження і при рентгенографічних дослідженнях модельних двошарових плівкових систем Cu/Со (рис.1.5).

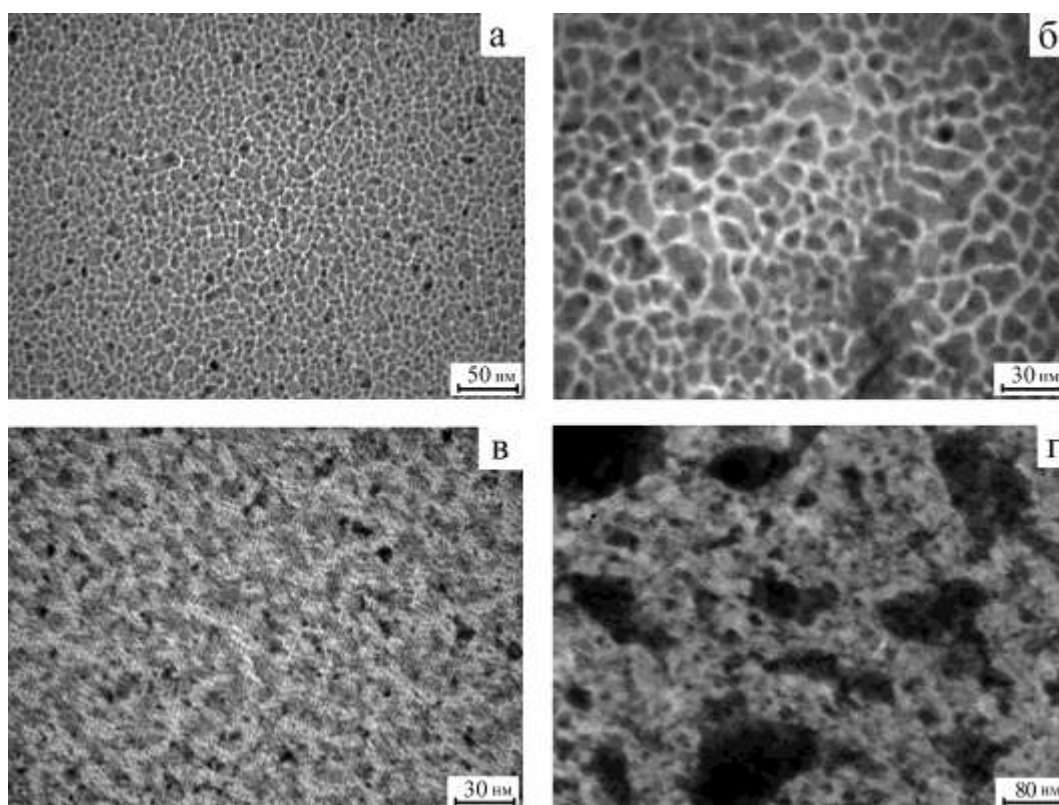


Рисунок 1.4 - Кристалічна структура плівок $\text{Cu}(15)/\text{Co}(10)/\text{П}$ (а, в), $\text{Cu}(5)/\text{Co}(5)/\text{П}$ (г), $\text{Cu}(5)/\text{Co}(20)/\text{П}$ (г), та $\text{Cu}(15)/\text{Co}(20)/\text{П}$ (д) у невідпаленому (а) та відпаленому до 600 К (б) і 900 К (в, г) станах

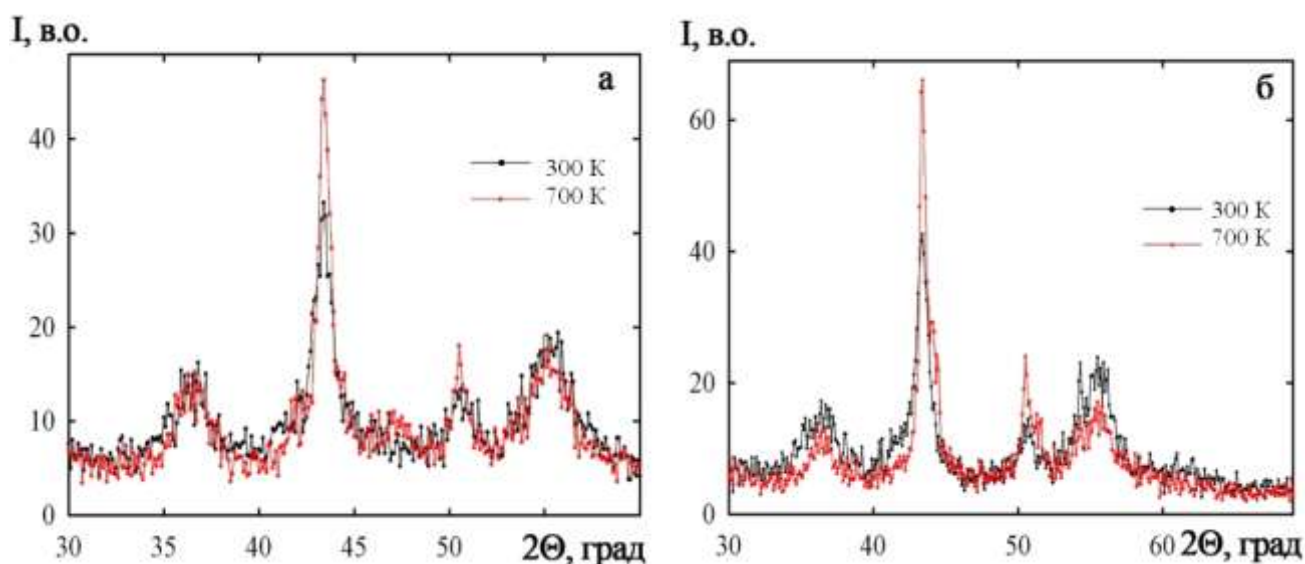


Рисунок 1.5 - Рентгенограми від плівок $\text{Cu}(20)/\text{Co}(15)/\text{П}$ після термовідпалювання до $T_{\text{в}}=300$ і 700 К (а) та $\text{Cu}(10)/\text{Co}(15)/\text{П}$ до $T_{\text{в}}=300$ і 900 К (б). Зміщення ліній від ГЦК-Сu пов'язано із стабілізацією твердого розчину (Cu, Co)

1.2.3 Системи на основі Co і Ag або Au

Аналіз електроннографічних і мікроскопічних даних вказує на те, що указані двошарові системи у невідпаленому стані двофазні для всього діапазону досліджуваних товщин, тобто на дифракційних картинах спостерігається система кілець від обох шарів. На рис. 1.6 це проілюстровано на прикладі плівок Ag(20)/Co(20)/П і для порівняння наведені електроннограми від одношарових Co(40)/П та Ag(20)/П. У таблиці 1.3 наведена розшифровка електроннограми від невідпаленої та відпаленої до 700 К плівок Ag(20)/Co(20)/П.

Термообробка плівкових зразків Ag/Co до температур 700÷900 К призводить до зміни дифракційних картин від цих плівок. Так на рис.1.6 представлено електроннограму від відпаленої до 700 К та охолодженої до 300 К плівки Ag(20)/Co(20)/П, у якій спостерігається зменшення діаметрів дифракційних кілець, що пов'язано із збільшенням середнього параметру ґратки до $\bar{a} = 0,4068$ нм, що дещо менше у порівнянні з параметром ґратки шару Ag ($\bar{a}(\text{Ag}) = 0,4086$ нм) у невідпаленій плівці. Така зміна, по аналогії з системою на основі Cu і Co, нами інтерпретується як утворення т.р. (Ag, Co), хоча система Ag/Co відома повною незмішуваністю компонент. На дифракційній картині від відпаленої плівки Ag(20)/Co(20)/П також спостерігаються екстрарефлекси, що, з урахуванням даних мікроскопічних досліджень, можна віднести до гранул ГЦП-Co (рис. 1.6 позначки 1, 2 та табл.1.3).

При відпалюванні до 700 К у плівкових системах Ag/Co з приблизно однаковим вмістом атомів обох сортів утворюються т.р. на основі ГЦК ґратки (рис.1.6), в об'ємі кристалів яких формуються наногранули із Co, розмір яких має величину до 10÷15 нм.

На рис.1.7 приведені мікроструктура області т.р. (Ag, Co) з гранулами Co і розраховані значення середніх розмірів гранул ГЦП-Co та фрагментів т.р. Рентгенографічні дослідження також показують утворення т.р. (Ag, Co).

На рис.1.8 наведено результати рентгенографічних досліджень системи Ag(25)/Co(30)/П при температурі відпалювання 300 та 700 К. З наведеного

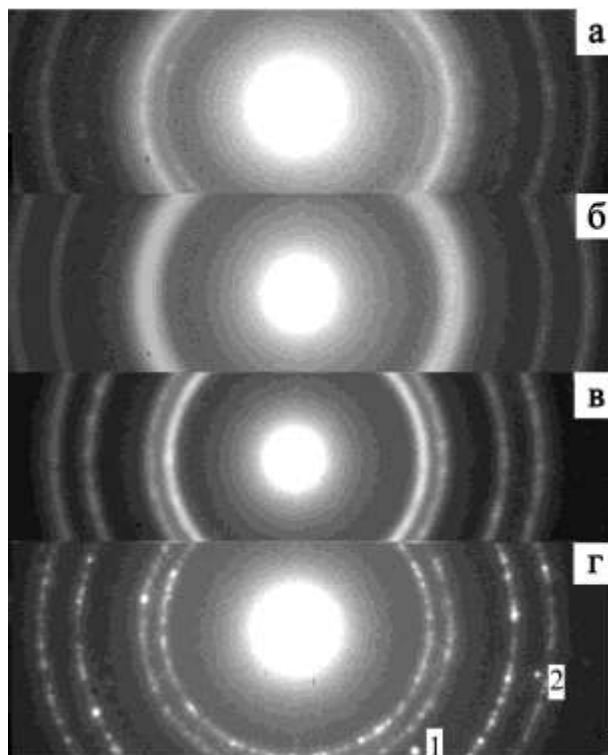


Рисунок 1.6 - Електронограми від плівок Ag(20)/Co(20)/П при температурі відпалювання, К: 300 (а); 700 (г). Для порівняння приведені електронограми від одношарових Co(40)/П (б) та Ag(20)/П (в) при температурі відпалювання 300 К. 1, 2 – екстрарефлекси гранул Co

Таблиця 1.3 - Розшифрування електронограм від плівки Ag(20)/Co(20)/П

№ П/П	$T_B=300$ К					$T_B=700$ К				
	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм
1	Д.С.	0,2357	111	Ag	0,4082	Д.С.	0,2352	111	т.р.(Ag-Co)	0,4070
2	С.	0,2039	200	Ag	0,4075	С.	0,2034	200	т.р.(Ag-Co)	0,4068
3	сер.	0,2043	11.1	ГЦП-Co	-	екстра реф.	0,200	11.1	ГЦП-Co	-
4	д.сл	0,1728	200	ГЦК-Co	0,3456	сер.	0,1438	220	т.р.(Ag-Co)	0,4067
5	сер.	0,1443	220	Ag	0,4081	екстра реф.	0,1235	11.0	ГЦП-Co	-
6	д.сл	0,1232	311	Ag	0,4086	сер.	0,1225	311	т.р.(Ag-Co)	0,4062
7	сл.	0,1222	22.0	ГЦП-Co	-	сл.	0,1174	222	т.р.(Ag-Co)	0,4068
\bar{a} (Ag)=0,4081±0,0005 нм; a_0 (Ag)=0,4086 нм [147]						\bar{a} (т.р.(Ag, Co))=0,4068±0,0005 нм				

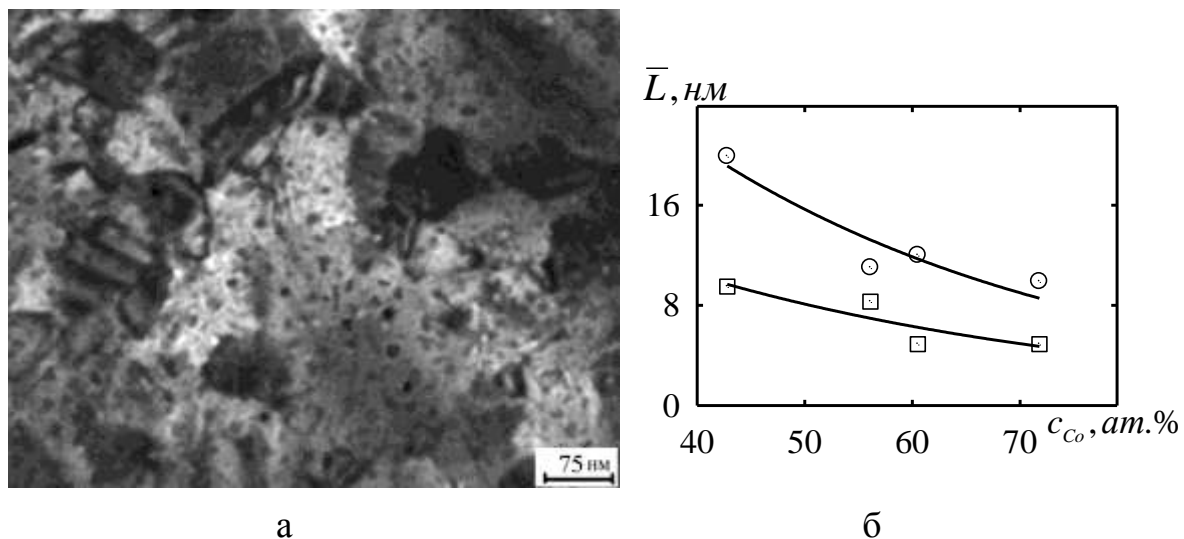


Рисунок 1.7 - Кристалічна структура плівки Ag(40)/Co(30)/П при температурі відпалювання 700 К (а) та залежність середнього розміру гранул Co (□) та фрагментів т.р.(Ag, Co) (○) від загальної концентрації атомів Co в двошарових плівкових системах Ag/Co/П (б)

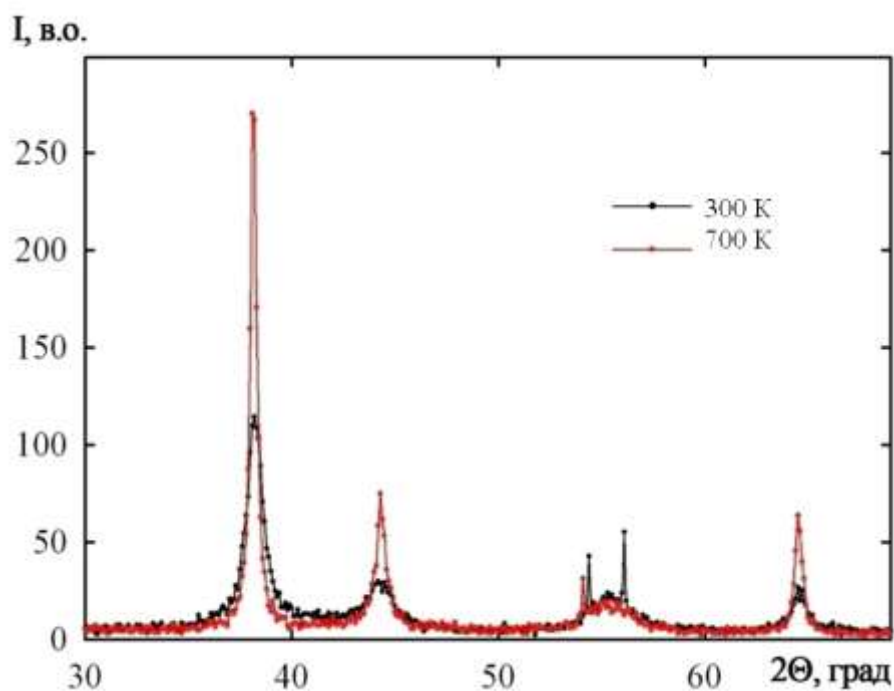


Рисунок 1.8 - Рентгенограми від плівок Ag(25)/Co(15)/П після термовідпалювання до 300 і 700 К

прикладу помітно зміщення ліній ГЦК- структури після термовідпалювання до 700 К і охолодження до 300 К.

Таким чином, у результаті відпалювання дво- та багат шарових плівок на основі Ag і Co маємо змогу стабілізувати гранульований т.р. (Ag, Co) з середнім розміром магнітних гранул, які відповідають розміру гранул необробленим плівок, що отримували одночасним напиленням компонент.

У двошарових плівках на основі Au і Co зберігаються індивідуальність окремих шарів при конденсації. Так, наприклад, електроннограма від щойносконденсованої плівки Au(25)/Co(30)/П (рис.1.9) містить групу ліній, які відповідають ГЦК-Au + ГЦП-Co. Середній параметр ґратки шару верхнього Au $\bar{a} = 0,4075$ нм відповідає табличному значенню $a_0 = 0,4078$ нм. При відпалюванні система на сонові Au і Co зазнає деякі зміни в своїй структурі, що відображається і на відповідних дифракційних картинах (рис.1.9) та рентгенограмах (рис.1.10), і на мікроснімках (рис.1.11). Ці зміни полягають у невеликому відхиленні розрахункових параметрів ГЦК – Au від табличних значень. Це як і у випадку систем на основі Cu і Co та Ag і Co, ми пов'язуємо з утворенням т.р.(Au, Co). Розрахунок дифракційних картин від двошарової плівки Au(50)/Co(40)/П, що пройшла термовідпалювання до $T_b = 700$ К та охолодження до 300 К (табл.1.4) вказує на значну відміну величини параметра ґратки в системі Au/Co, а саме \bar{a} (т.р.(Au, Co)) = 0,4068 нм. Наявність ліній ГЦП – Co на електроннограмах від двошарових плівок свідчить про те, що поряд стабілізованого т.р. присутня фаза Co, як і у випадку плівкових систем на основі Ag і Co та Cu і Co. Подібну тенденцію можна відслідкувати і на відповідних рентгенограмах (рис. 1.10). Особливістю дифракційних досліджень систем на основі Au і Co, як і на основі Ag і Co, є співпадання самих інтенсивних лінії (111) Au та Ag з лінією (111) ГЦП-Co.

Мікроснімки підібрані таким чином, щоб можна було порівняти зміну в структурі для системи на основі Au і Co при різних товщинах. На рис.1.11 вибраний випадок при $d_{Au} < d_{Co}$ коли під дією температури в острівцях верхнього Au, розташованих на нижній нанорозмірній структурі Co, утворюється т.р. з

найбільшим вмістом атомів Co (на відповідній їй електронограмі присутні дві групи ліній: ГЦК т.р. (Au, Co) та ГЦК-Co. У випадку коли $d_{Au} > d_{Co}$ (рис.1.11 б, г) структура Au виступає домінуючою і схожа на одношарову плівку Au після відпалювання, але зі значно меншим середнім розміром зерна і вкрапленнями наноутворень Co. Електронографічні та мікроскопічні дослідження в повній мірі не дають відповідь на питання про те, у якій частині об'єму двошарової плівки утворюється фаза т.р., а потім стабілізується гранулярний стан Co. Можна припустити, що у крупнокристалічних плівкових системах на основі Au і Co та Ag і Co утворення нової фази відбувається у дифузійній зоні біля межі поділу шарів [20]. Оскільки основним механізмом фазоутворення у полікристалах вважається дифузія по межах зерен [21], то напевно утворення т.р. в основному відбувається в об'ємі окремих шарів біля меж зерен, де відбувається відтік дифундуючих атомів в решітку, що робить концентрацію обох компонентів достатньою. Таким чином, спостерігаючи у всіх випадках утворення т.р. ГЦК гратку, ми приходимо до висновку: певна частина розчинених атомів залишаються в гратці т.р., друга їх частина іде на утворення гранул ГЦП – Co і, накінець, залишок атомів можуть акомодуватися межами зерен (МЗ) кристалітів т.р. (Au, Co) (після його розпаду – МЗ кристалів Au), знаходячись в квазіаморфному стані.

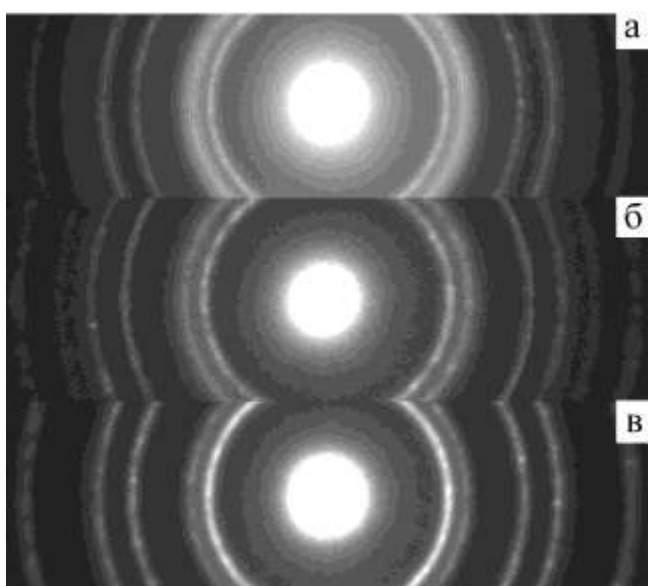


Рисунок 1.9 - Електронограми від плівок Au(25)/Co(30)/П при температурі відпалювання, К: 300 (а); 700 (б). Для порівняння приведені електронограми від Au(15)/Co(10)/П (в) при температурі відпалювання 700 К

Таблиця 1.4 - Розшифрування електронограм від плівки Au(50)/Co(40)/П

№	$T_B=300\text{ K}$					$T_B=700\text{ K}$				
	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	фаза	a , нм
1	Д.С.	0,2353	111	Au	0,4074	Ср.	0,2350	111	т.р.(Au, Co)	0,4070
2	С.	0,2037	200	Au	0,4074	С.	0,2034	200	т.р. (Au, Co)	0,4068
3	сер.	0,2029	111	ГЦП-Co	-	сл	0,1462	102	ГЦП-Co	-
4	сер.	0,1441	220	Au	0,4075	сл.	0,1438	220	т.р.(Au, Co)	0,4067
5	д.сл	0,1230	311	Au	0,4079	сл.	0,1226	311	т.р.(Au, Co)	0,4068
6	сл.	0,1177	222	Au	0,4076	сл.	0,1072	201	ГЦП-Co	-
7	д.сл	0,1067	20.0	ГЦП-Co	-	сл.	0,0933	331	т.р.(Au, Co)	0,4066
$\bar{a}(\text{Au})=0,4075\pm 0,0005\text{ нм}$ $a_0(\text{Au})=0,4078\text{ нм}$					$\bar{a}(\text{т.р.}(\text{Au, Co}))=0,4068\pm 0,0005\text{ нм}$					

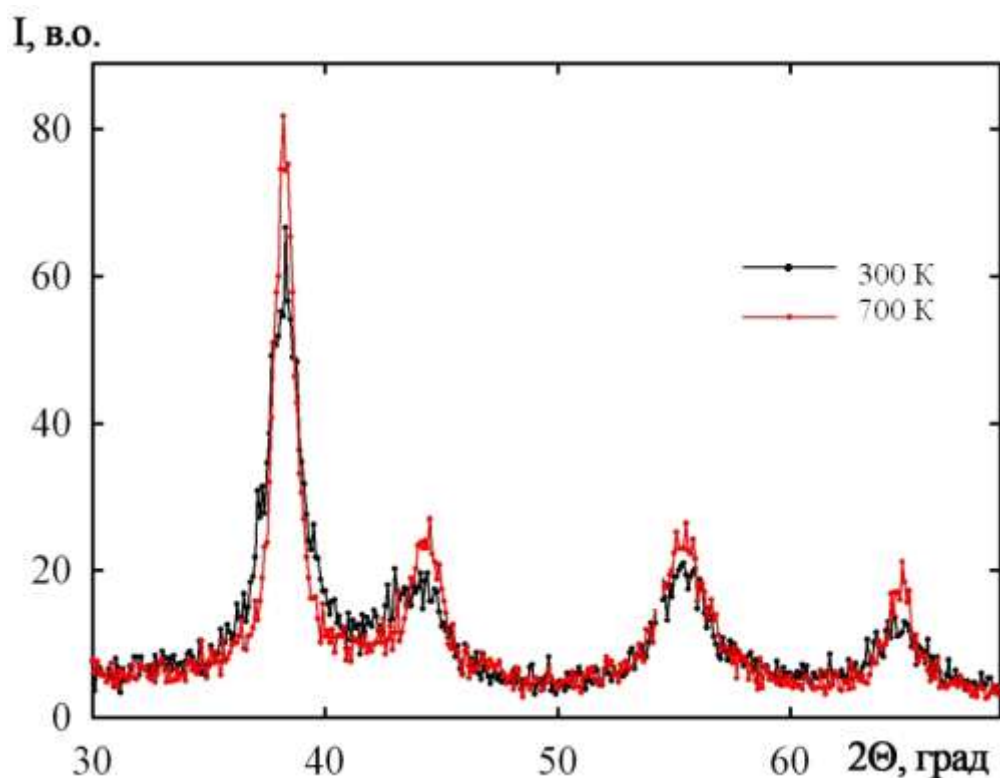


Рисунок 1.10 - Рентгенограми від плівок Au(23)/Co(15)/П після термовідпалювання до температури 300 К і 700 К

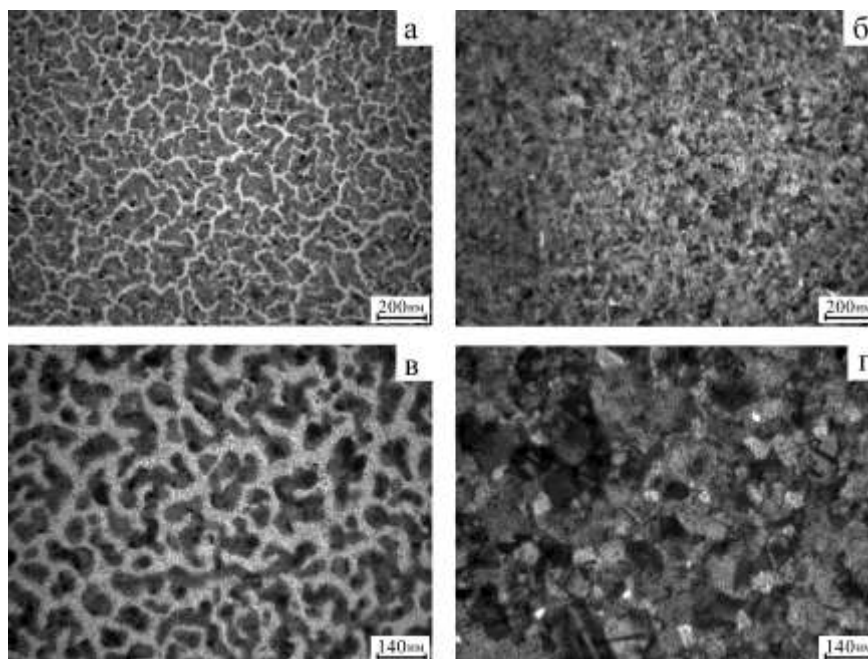


Рисунок 1.11 - Кристалічна структура плівки Au(10)/Co(30)/П (а, в), Au(25)/Co(20)/П (б, г) після відпалювання при 300 К (а, б) та 700 К (в, г)

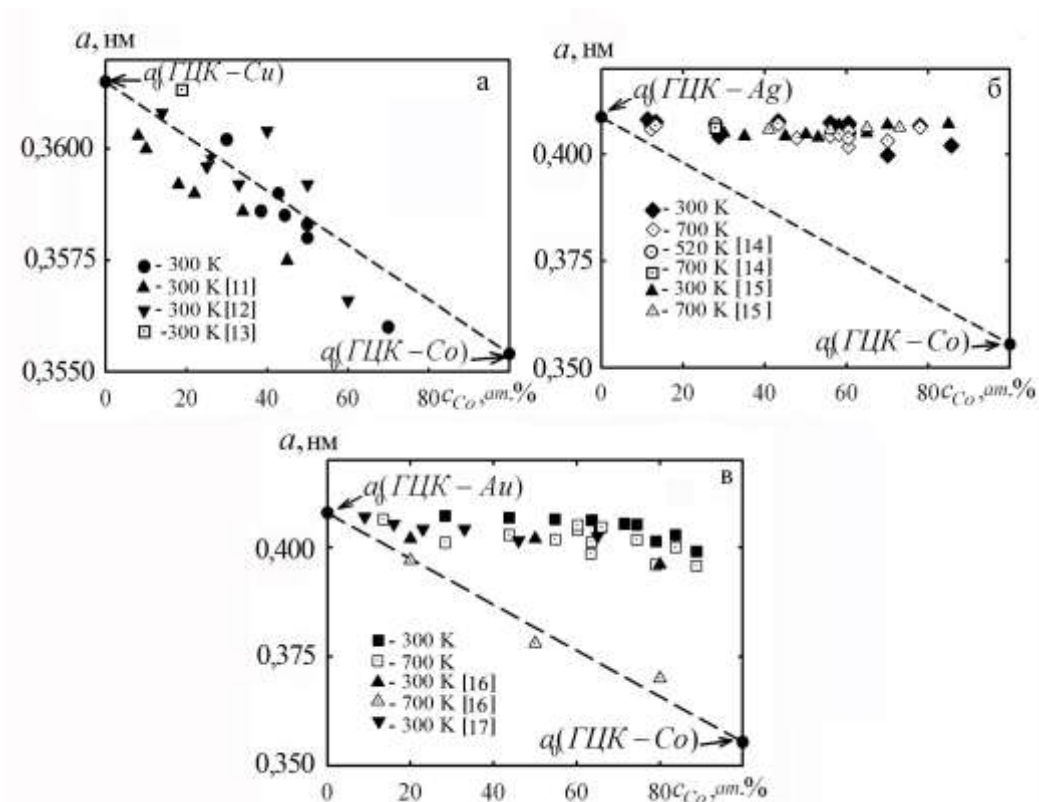


Рисунок 1.12 - Залежність параметра ґратки ГЦК - т.р. (Cu, Co) (а), (Ag, Co) (б) і (Au, Co) (в) від загальної концентрації атомів Co у плівковій системі. a_0 – параметр ґратки масивних металів. Пунктирна лінія відповідає правилу Вегарда

Термовідпалювання систем на основі Au і Co та Ag і Co до температур більших ніж 700÷800 K не призводить до суттєвих змін в структурному чи фазовому стані плівок. Можливо такі зміни (збільшення розміру гранул Co, частковий і потім повний розпад т.р.(Au(Ag), Co)) відбувається при температурах більших ніж 900 K.

Узагальнення результатів електроннографічних і рентгенографічних досліджень представлені на рис. 1.12 у вигляді залежностей параметра ґратки ГЦК т.р. (Cu, Co), (Ag, Co) і (Au, Co), із яких витікає, що лише у випадку першої системи утворюється безперервний ряд твердих розчинів атомів Co у матриці ГЦК Cu. У випадку двох інших плівкових систем утворюється лише т.р. із обмеженою розчинністю атомів Co у матриці ГЦК Ag і Au.

2 ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ

2.1 Методика і техніка експерименту

Отримання плівкових систем на основі Cr і Fe здійснювалося методом вакуумної конденсації на установці ВУП-5М при тиску залишкових газів $p \leq 10^{-3}$ Па на підкладки із ситалу.

Товщина зразків вимірювалася методом кварцового резонатора і контролювалася оптичним методом на інтерферометрі МП 4.

Плівкові системи відпалювалися безпосередньо у вакуумній установці. До особливостей напилення слід віднести попередній нагрів підкладки до температури 370К, що дозволило уникнути розтріскування плівок при швидкостях напилення 3 нм/с. Сконденсовані плівки витримувалися в вакуумі з метою стабілізації при $T_p \approx 300$ К протягом 30 хв.

Дослідження дифузійних процесів проводилося методом вторинної-іонної мас-спектрометрії на приладі MS-7201M при енергії пучка іонів аргону 10 кеВ.

Нормування дифузійних профілів на концентрацію Со здійснювалося на основі спектрів ВІМС, отриманих від поверхні спеціально підготовлених еталонних пластин Cu, Co, Ag і Au.

2.2 Взаємна дифузія атомів

2.2.1 Дифузія у плівкових системах Fe/Cr

Результати дослідження дифузійних процесів плівкових систем Fe(10нм)/Cr(21нм)/П (рис.2.1) і Fe(40нм)/Cr(40нм)/П (рис.2.2) методом ВІМС показали, що у невідпаленому стані має місце досить значне взаємне проникнення атомів компонентів. Серед факторів, що призводять до такого результату, можна вказати конденсаційно-стимульовану дифузію (КСД) атомів Fe та підвищену дифузійну рухливість Cr по межах зерен. Поблизу межі поділу

відбувається майже повне насичення меж зерен атомами компонентів. Крім того, слід зазначити, що нетермостабілізовані плівки мають вищу концентрацію дефектів та вищу дисперсність кристалітів, ніж відпалені зразки, що прискорює масоперенесення. Взаємне проникнення атомів компонентів вже на стадії конденсації верхнього шару призводить до утворення твердих розчинів (α -Fe, Cr) в об'ємі двошарової плівки. Відпалювання даної системи при температурі $T_g=700\text{K}$ протягом 15 хв. не призводить до подальшого проникнення атомів компонентів, оскільки вони характеризуються низькою взаємною розчинністю. При термообробці відбувається насичення та перенасичення твердого розчину, що утворилися в процесі КСД. При цьому атоми домішки, що були сегреговані в межах зерен відводяться в об'єм кристалітів і насичують розчин. Цей факт підтверджується електроннографічними дослідженнями.

Розрахунок ефективного коефіцієнта дифузії здійснювався за відомим співвідношенням [20] моделі Уіппла:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right),$$

де x - координата, що відраховується від межі поділу; D - ефективний коефіцієнт дифузії; t - час дифузії (t_1 - при КСД та t_2 – при термодифузії (ТД)).

При обробці оже-спектрів, представлених в роботі [22] були використані наступні співвідношення:

$$l_{КСД} \cong (D_{КСД} \cdot \tau_{КСД})^{1/2} \text{ та } (l_{ТВ} - l_{КСД}) \cong (D_{ТД} \cdot \tau_{ТД})^{1/2},$$

де l – довжина дифузійного пробігу, $t = t_1 + t_2$.

Розрахункові значення ефективного коефіцієнта дифузії за приведеним вище співвідношенням мають величину: $D(\text{Fe} \rightarrow \text{Cr}) = 6,5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$; $D(\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}) = 2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$. Відношення $D_{КСД}/D_{ТД} \approx 35$ (Fe \rightarrow Cr) та 120 (Cr \rightarrow Fe) визначає внесок КСД у порівнянні із ТД в системі Fe/Cr.

Результати даних досліджень, а також представлених в роботі [22], можна узагальнити у вигляді таблиці 2.1.

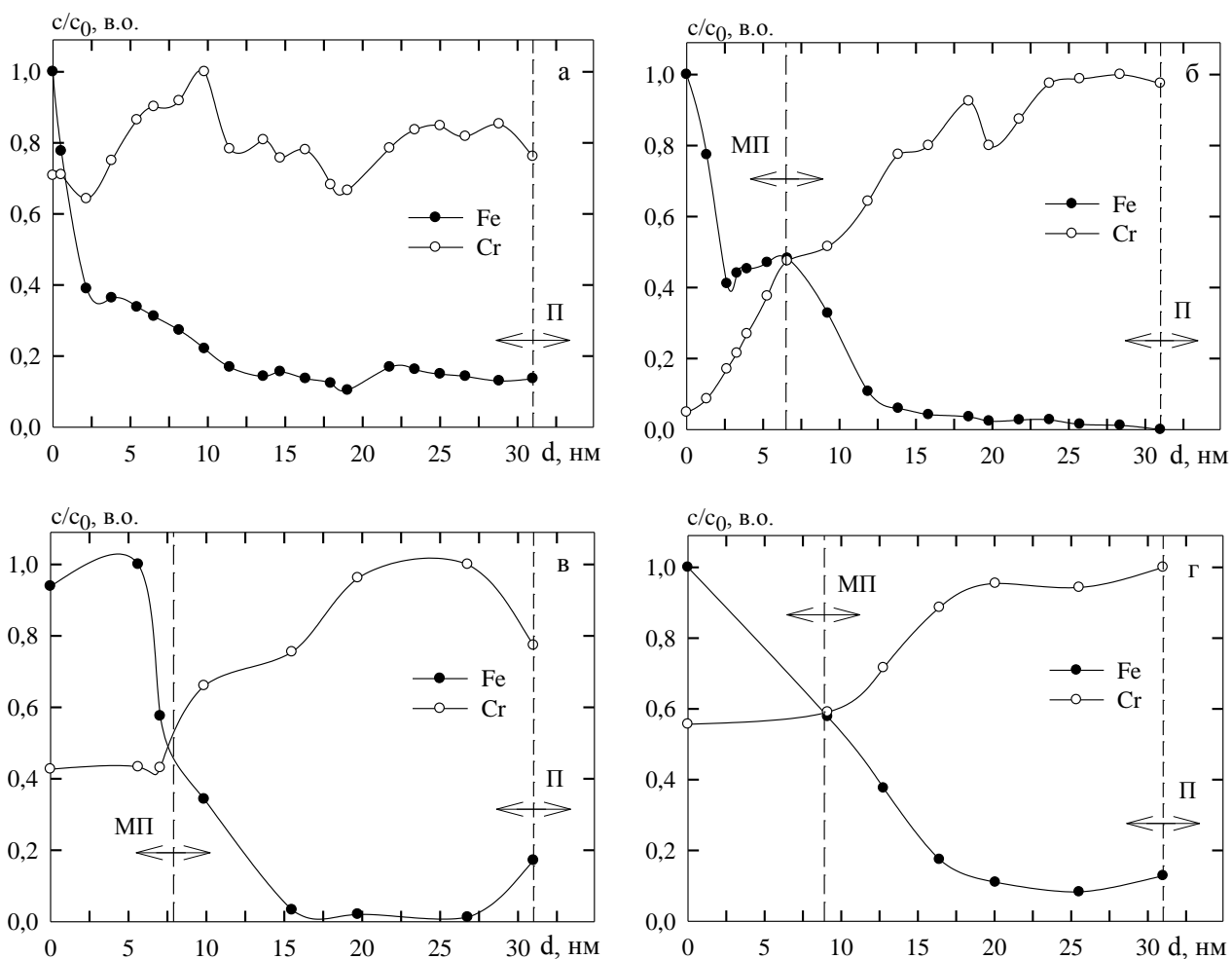


Рисунок 2.1 - Дифузійні профілі для плівкової системи Fe(10)/Cr(21)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_B = 600$ (б), 750 (в), 900 К (г) станах. МП – межа поділу шарів, П - підкладка

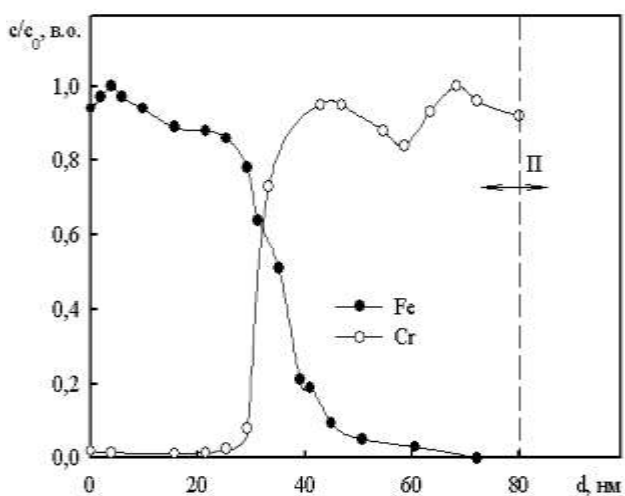


Рисунок 2.2 - Дифузійні профілі для плівкової системи Fe(40)/Cr(40)/П у відпаленому стані при $T_B = 700$ К

Таблиця 2.1 - Ефективні коефіцієнти дифузії атомів у плівкових системах на основі Fe і Cr

Плівкова система (нм)	КСД (ОЕС)		ТД (T _b =673K) (ОЕС)		КСД+ІСД (ВІМС)		КСД+ІСД+ТД (ВІМС)	
	<i>l</i> , нм	<i>D</i> ·10 ¹⁹ , м ² /с	Δl^* , нм	<i>D</i> ·10 ¹⁹ , м ² /с	<i>l</i> , нм	<i>D</i> ·10 ¹⁹ , м ² /с	<i>l</i> , нм	<i>D</i> ·10 ¹⁹ , м ² /с
Fe(10)/Cr(10)/П	<i>Cr</i> → <i>Fe</i> ≤3,0	≤0,5	<i>Cr</i> → <i>Fe</i> ≥2,0	≥0,004	-	-	-	-
Cr(5)/Fe(10)/П	<i>Fe</i> → <i>Cr</i> ≤2,5	≤0,9	<i>Fe</i> → <i>Cr</i> ≥1,0	≥0,02	-	-	-	-
Fe(40)/Cr(40)/П	-	-	-	-	<i>Fe</i> → <i>Cr</i> 36	6,5	-	-
					<i>Cr</i> → <i>Fe</i> 20	2,0	-	-
Fe(40)/Cr(40)/П	-	-	-	-	-	-	<i>Fe</i> → <i>Cr</i> 40	0,2
							<i>Cr</i> → <i>Fe</i> 12	0,02

* $\Delta l = -l_{ТД} - l_{КСД}$, нм

Як витікає із табличних даних, дослідження методом ОЕС підтверджують думку про те, що метод ВІМС дає дещо неправильні дифузійні профілі і завищені величини ефективних коефіцієнтів дифузії (таблиця) через значний вплив первинних іонів на дифузію атомів.

У випадку методу ВІМС ми могли скористатися лише співвідношенням для $l_{(КСД+ІСД)} \cong (D_{(КСД+ІСД)} \cdot \tau_{(КСД+ІСД)})^{1/2}$, де ІСД – іонно-стимульована дифузія, оскільки при відпалюванні зразків у них протікає не тільки пряма, але й зворотна дифузія атомів по вакансіям у напрямі інтерфейсу. Така дифузія спричиняється результируючою дією КСД+ІСД+ТД. Не дивлячись на такий складний характер дифузійних процесів, структурний стан двошарової системи у вигляді т.р. (α -Fe,Cr) зберігається (можливо, як уже підкреслювалося, відбувається частковий розпад пересиченого розчину).

2.2.2 Дифузія у плівкових системах Cu/Co і Ag(Au)/Co

Дослідження процесів протікання дифузії дуже важливо при створенні приладових плівкових структур. Зокрема застосування плівкових матеріалів із спин-залежним розсіюванням електронів при виготовленні функціональних елементів вимагає чіткого уявлення про стан інтерфейсу магнітний/немагнітний матеріал та можливі дифузійні зміни в них в процесі використання.

Дослідження явищ фазоутворення в модельних плівкових системах на основі Co і Cu, Co і Ag та Co і Au необхідно доповнити дослідженнями протікання дифузійних процесів. З урахуванням висновків зроблених по результатам дослідження методом електронографії та рентгенографії особливо актуальні саме дослідження дифузійних процесів через інтерфейси. Для одержання дифузійних профілів в області загальних товщин $d \sim 100$ нм ефективний метод ВІМС. Хоча цей метод по своїй суті є руйнівним і спричиняє іонно-стимульовану дифузію (ІСД) під дією первинних іонів Ag^+ , що, в кінці, проявить себе у більших значеннях ефективних коефіцієнтів дифузії та дифузійних пробігів атомів, якщо проводити порівняння, наприклад, із методом оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Із урахуванням сказаного, нами були проведені дослідження дифузійних процесів у двошарових системах методом ВІМС при відносно великих товщинах зразків. Вузлове питання наших досліджень – це питання про трансформацію фазового складу при термовідпалюванні. Рушійною силою такого процесу є взаємна дифузія атомів двошарових систем. У цьому випадку дослідження електрофізичних властивостей і електронографії органічно доповнюються методом ВІМС, який дозволяє судити про ступінь перемішування атомів. На рис.2.3 представлені типові залежності відносної концентрації c/c_0 від часу травлення зразка первинними іонами (c/c_0 розраховується як відношення інтенсивності виходу вторинних іонів на глибині x до максимальної інтенсивності c_0 , яка має, як правило, місце при $x \cong 0$). Такі дифузійні профілі дозволяють оцінити величину

ефективного коефіцієнту дифузії за вказаним вище першим співвідношенням. Результати розрахунків представлені в таблиці 2.2. Стосовно цих результатів можна сказати наступне. В усіх трьох модельних системах присутня конденсаційно-стимульована та значна термостимульована дифузія атомів в обох напрямках. Але в кожній дифузійній парі маються свої особливості. Великими значеннями ефективними коефіцієнтами дифузії виділяється системи на основі Cu і Co, у якій навіть, у невідпаленому стані має місце досить значне взаємне проникнення атомів, а, малою величиною D – системи на основі Ag і Co. Конденсаційно-стимульована дифузія в системі на основі Ag і Co спричиняється за рахунок більшої концентрації дефектів та більшої дисперсності кристалів, ніж у відпалених зразках. Аналіз дифузійних профілів показує також, що дифузія атомів Co у шар Ag протікає активніше, ніж у зворотному напрямі. Незначне збільшення значення D (Au→Co) у порівнянні із D (Co→Au) (хоча, здавалося, повинно б було бути навпаки, оскільки т. р. (Au, Co) формується на основі ГЦК гратки Au) можна пояснити більш інтенсивною зерномежевою дифузією атомів Au у нанокристалічній плівці Co. Порівняння профілів концентрації для невідпалених і відпалених зразків говорить про те, що у дисперсних плівкових системах дифузійні процеси практично закінчуються на стадії конденсаційно-стимульованої дифузії. В результаті цього термовідпалювання фактично не впливає на характер профілів, оскільки межі зерен стають дифузійно насиченими на першій стадії, тобто на стадії

Рис. 2.3 а, б ілюструє вплив термовідпалювання на прискорення процесу масоперенесення на прикладі системи Co/Cu. Максимум на дифузійному профілі отриманого після термообробки до 900 К (рис. 2.3 б) для атомів Co говорить про стабілізацію елементів гранульованого стану (гранули ГЦП Co розміром 3-5 нм локалізуються в об'ємі т.р. ГЦК- (Co, Cu)).

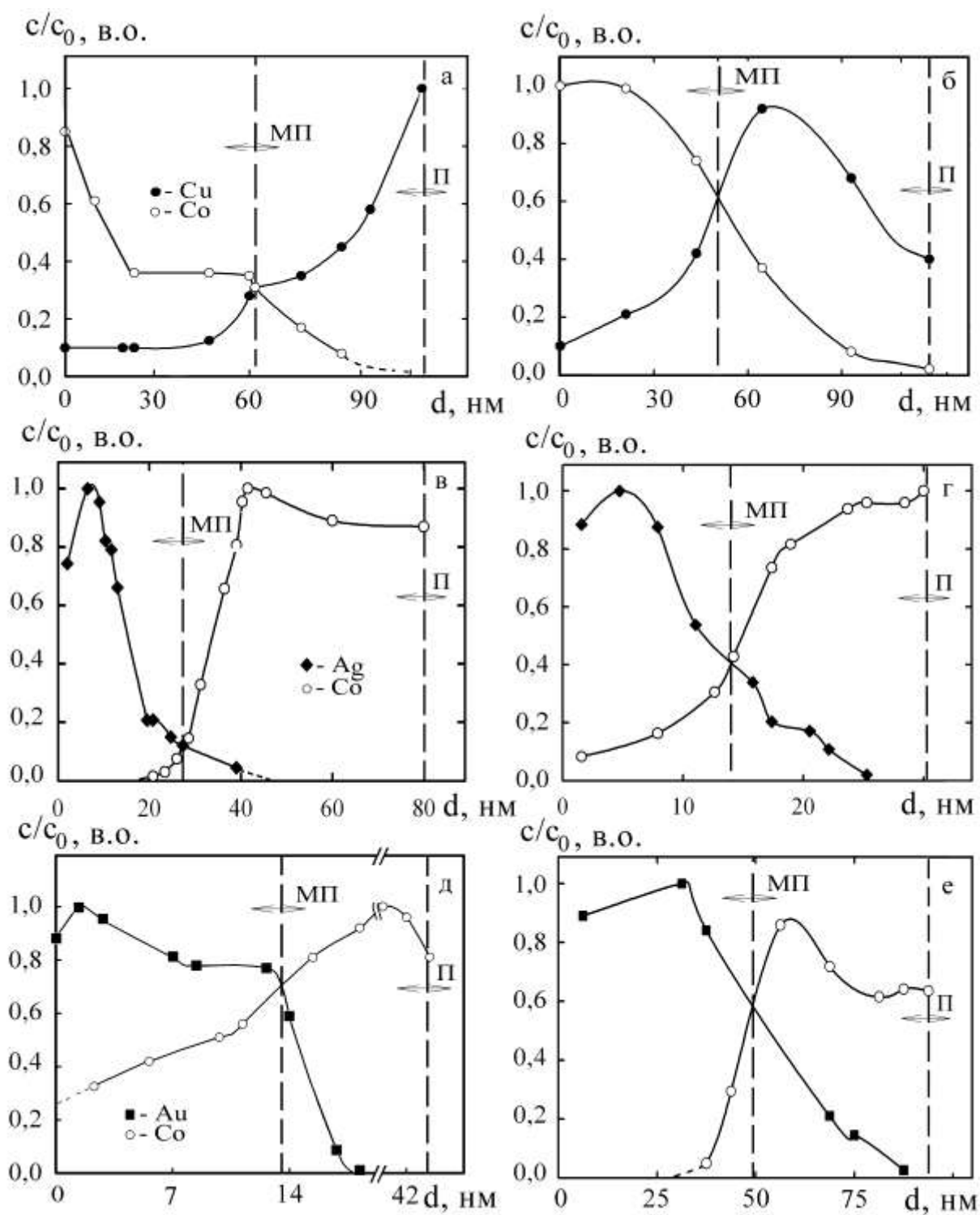


Рисунок 2.3 - Дифузійні профілі двошарових плівок Cu(40)/Co(60)/П (а, б), Ag(30)/Co(60)/П (в), Ag(20)/Co(10)/П (г), Au(15)/Co(30)/П (д) та Au(50)/Co(40)/П (е) у невідпаленому стані (а, в) та у відпаленому до температур 600 (г, д, е) та 900 (б) К стані

Таблиця 2.2 - Розрахункові значення ефективних коефіцієнтів дифузії

T_b, K	Плівка (нм)	Коефіцієнти дифузії $\cdot 10^{18}, m^2/c$
300	Cu(60)/Co(40)/П	$D(Cu \rightarrow Co)=3,3$ $D(Co \rightarrow Cu)=4,4$
	Ag(30)/Co(60)/П	$D(Ag \rightarrow Co)=0,8$ $D(Co \rightarrow Ag)=2,8$
600	Cu(60)/Co(40)/П	$D(Cu \rightarrow Co)=3,9$ $D(Co \rightarrow Cu)=16,0$
	Ag(20)/Co(10)/П	$D(Ag \rightarrow Co)=1,9$ $D(Co \rightarrow Ag)=3,2$
	Au(50)/Co(40)/П	$D(Au \rightarrow Co)=3,6$ $D(Co \rightarrow Au)=3,2$
900	Cu(60)/Co(40)/П	$D(Cu \rightarrow Co)=4,1$ $D(Co \rightarrow Cu)=15,1$

$D(Co \rightarrow Au) = 0,4 \cdot 10^{-18} m^2/c$ (КСД+ІСД+ТД, ВІМС, $T \cong 600 K$),

$D(Co \rightarrow Au) = 0,1 \cdot 10^{-18} m^2/c$ (КСД+ІСД+ТД, ОЕС, $T \cong 520 K$),

$D(Au \rightarrow Co) = 1,2 \cdot 10^{-18} m^2/c$ (КСД+ ІСД+ТД, ВІМС, $T \cong 600 K$),

$D(Au \rightarrow Co) = 0,8 \cdot 10^{-18} m^2/c$ (КСД+ ІСД+ТД, ОЕС, $T \cong 520 K$).

Стосовно цих результатів можна зауважити наступне. Як слідувало і очікувати метод ВІМС дає величину D в декілька разів більшу, ніж метод ОЕС, що пов'язано із інтенсивною іонно-стимульованою дифузією.

Як із самих дифузійних профілів, так із розрахованих коефіцієнтів видно, що під час відпалювання процеси дифузії стають більш інтенсивними. Причому для плівкових системи на основі Cu і Co та Au і Co зазнають значного руйнування межі поділу. Вцілому, аналізуючи результати дослідження дифузійних процесів у модельних плівкових системах із спін-залежним розсіюванням електронів можна відмітити їх якісне узгодження із результатами вивчення фазового складу.

ВИСНОВКИ

Отримані результати можна сформулювати в узагальнюючій формі таким чином:

1. Методами електронографії, рентгенографії, електронної мікроскопії, вторинно-іонної мас-спектрометрії вперше проведені дослідження дифузійних процесів та фазоутворення у двошарових плівкових системах із спин-залежним розсіюванням електронів, які можуть використовуватися як чутливі елементи сенсорів магнітного поля, термо- і тензодатчиків:

- у плівковій системі на основі Fe і Cr безпосередньо в процесі конденсації утворюється твердий розчин із необмеженою розчинністю, як і у випадку термооброблених до 700 К плівкових систем на основі Cu і Co;

- встановлено, що в дво- та багатошарових плівкових системах на основі Co і Cu вже під час конденсації утворюються метастабільний т.р.(Cu, Co) (залежність параметра ґратки т.р. від загальної атомної концентрації атомів Co відповідає правилу Вегарда), який при $T_b \cong 700$ К починає частково розпадатися із виділенням наночасток Co, що необхідно враховувати при створенні чутливих елементів відповідних сенсорів;

- аналогічне утворення т.р. в системах на основі Ag і Co та Au і Co починається при $T_b \cong 700$ К (має місце не відповідність правилу Вегарда), причому поряд з утворенням т.р. спостерігається виділення наногранул Co, хоча після конденсації в двошарових зразках зберігається індивідуальність шарів;

- вперше отримані залежності параметра ГЦК ґратки т.р.(Cu, Co), (Au, Co) та (Ag, Co) від загальної концентрації атомів Co у плівковій системі, які узгоджуються із даними інших авторів для плівкових зразків, отриманих одночасною конденсацією компонент.

2. На основі результатів дослідження взаємної дифузії установлені такі особливості процесу:

- у невідпалених зразках Fe/Cr має місце повне перемішування атомів, а при відпалюванні зразків до 700 K відбувається часткова сепарація компонент і стабілізація квазішарових плівок;
- у випадку системи Co/Cu перемішування атомів відбувається при 700 K, а частковий розпад твердого розчину із виділенням гранул ГЦП Co при 900 K;
- у плівкових системах на основі Co і Ag або Au спостерігається лише часткове перекриття дифузійних профілів, що узгоджується із попереднім висновком про утворення обмежених твердих розчинів (Ag, Co) і (Au, Co);
- розрахунок коефіцієнтів взаємної термодифузії атомів вказує на їх відносно малу величину ($10^{-18} - 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$), в той час як при конденсаційно-стимульованій дифузії атомів вони мають на порядок більшу величину.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Третяк О.В., Львов В.А., Баранов О.В. Фізичні основи спінової електроніки. – Київ: КНУ, 2002. – 314 с.
2. Проценко С.І., Чешко І.В., Однодворець Л.В., Пазуха І.М. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів/. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.
3. Дивинский С.В., Захаров С.М., Шматко О.А. Зернограничная диффузия и сегрегация в спеченных нанокристаллических материалах с иерархической структурой // Успехи физ. мет. – 2006. – Т.7, №1. – С.1-52.
4. Luby S., Majkova E. Tailoring of multilayer interfaces by pulsed laser irradiation // Appl. Sur.Sci. – 2005. - V.248. - P.316 - 322.
5. Назаров А.А. Зернограничная диффузия в нанокристаллитах при зависящем от времени коэффициентом диффузии //ФТТ.–2003.–Т.45, Вып.6.–С.1112-1114.
6. ДехтярукЛ.В., Проценко С.И., Чешко И.В., Пазуха И.М. Проводимость двухслойных моно- и поликристаллических слоев металла в условиях взаимной диффузии // ФТТ. – 2006. – Т.48, Вып. 10. – С. 1729-1739.
7. ДехтярукЛ.В., Проценко І.Ю. Осциляційний гальваномагнітний ефект у тонких шарах металу за наявності дифундуючого шару домішок // ЖФД. – 2007. – Т.11, № 4. – С.415-420.
8. Zhang S.-L., Harper J.M.E., Cabral Jr.C., d’Heurle F.M. In situ resistively study of Cu-Co films: precipitation, dissolution and phase transformation // Thin Solid Films. – 2003. – V.401. – P.298-305.
9. Danylenko M.I., Watanabe M., Li C. et al. Analytical microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer Cr-Cu-Ni-Au thin films // Thin Solid Films. – 2003. – V.444. – P.75-84.
10. Авдеев В.М., Васильев М.А., Погорелов Е.А. Особенности оже-исследований ультратонких периодических металлических пленочных структур // Металлофиз. новейшие технол. – 2006. – Т.28, № 2. – С.193-200.
11. Бібик В.В., Гричановська Т.М. , Маршалек М. та ін. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів // Металлофиз. новейшие технол. – 2006. - Т.28, №6. - С.707 - 715.

12. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / С.І.Проценко., І.В.Чешко, Д.В.Великодний, Л.В.Однорець, І.Ю.Проценко, О.В.Синашенко // Успехи физ. мет. – 2007. – Т.8, №4 - С.247-278.
13. Однорець Л.В., Проценко С.І., Черноус А.М., Проценко І.Ю. Ефект тензочутливості в металевих плівкових матеріалах // Успехи физ. мет. – 2007. – Т.8, № 2. – С. 109-156.
14. Дехтярук Л.В., Проценко І.Ю., Черноус А.М. Транспортні розмірні ефекти в двошарових полікристалічних плівках //Успехи физ. мет.–2007.-Т.8, №1.- С.21-64.
15. Vaibich M. N., Broto J.M., Fert A. et al. GMR of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V.61, № 21. – P.2472 -2476.
16. Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J. et al. GMR heterogeneous Cu-Co alloys // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68. – P.3745-3748.
17. Ковач Ш., Дини Б., Тейгзейра С.Р. и др. Сравнение структурных, магнитных и транспортных свойств гранулированных сплавов $(\text{CoFe})_x\text{Ag}_{1-x}$ полученных плазменным распылением и испарением в сверхвысоком вакууме //ФММ. – 1995. - Т. 79, Вып.1. - С. 98 – 109.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под. ред. Н.П. Лякишева. Т.2.- Москва: Машиностроение, - 1997. –С.1027.
19. Великодний Д.В. Автоматизована система вакуумного напилення// Матеріали науково-технічної конференції фізико-технічного факультету. Том І.- Суми: Вид-во СумДУ, 2008.- С. 130-131.
20. Уивер К. Диффузия в металлических пленках / Физика тонких пленок. Т.VI. – М.: Мир, 1973. – С. 334 – 388.
21. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. - Москва: Машиностроение, 1991. - 448 с.
22. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів/ В.В.Бібик, Т.М.Гричановська, М.Маршалек та ін. //Металлофиз. новейшие технол.- 2006.- Т. 28, № 6.- С. 707 – 715.