

Структурно-фазовий стан та електропровідність плівкових структур на основі ОЦК фази сплаву Fe-Co та Cu

Д.І. Салтиков, Ю.О. Шкурдода, І.Ю. Проценко

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Отримано 12.05.2018, у відредагованій формі – 24.05.2018; опубліковано online 25.06.2018)

Проведено дослідження структури, фазового складу та електропровідності тонких плівок сплавів Fe_xCo_{1-x} ($x \cong 0,2$) та тришарових систем на їх основі з прошарком міді. Показано, що фазовий склад свіжосконденсованих плівок відповідає ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦП-Co, а після відпалювання за 700 К фіксується лише ОЦК- Fe_xCo_{1-x} . У тришарових плівках $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ з $d_F = 20-40$ нм та $d_N = 5-20$ нм фазовий склад відповідає евтектиці ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦК т.р. Cu (Fe або Co) незалежно від умов термообробки. На температурній залежності питомого опору виділено та обґрунтовано три характерні ділянки, на яких домінують різні механізми розсіювання електронів.

Ключові слова: Структурно-фазовий стан, Дифузія, Питомий опір, Поетапне відпалювання, Електрон-фононна взаємодія

DOI: [10.21272/jnep.10\(3\).03024](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03024)

PACS numbers: 68.35.bj, 68.60.Bs, 75.47.De

1. ВСТУП

Результати досліджень магніторезистивних, магнітних та електрофізичних властивостей магніто-неоднорідних плівкових матеріалів сприяли їх використанню для виготовлення різних типів приладів та пристроїв сучасної спінтроніки, електроніки, тощо [1]. Після виявлення ефекту гігантського магнітоопору (ГМО) в багатошарових плівках були синтезовані надрешітки та спін-вентельні структури на основі феромагнітних та немагнітних металів [2, 3]. Можливості створення функціональних матеріалів із покращеними властивостями значно розширилися при використанні у якості магнітних шарів плівкових сплавів. Особливої актуальності набули багатошарові структури, в яких як магнітні сплави використовували пермалой (Fe_xNi_{1-x} , $0,2 \leq x \leq 0,5$) [4].

У низці робіт було показано, що надрешітки $Co_{0,9}Fe_{0,1}/Cu$ також мають відносно велику величину ефекту ГМО та низькі значення поля насичення і викликають значний інтерес для прикладних застосувань [5, 6]. Для кращого розуміння особливостей магніторезистивних властивостей доцільно провести дослідження структурно-фазового стану та електропровідності таких структур.

Виходячи з вищесказаного, метою цієї роботи було встановлення впливу структурно-фазового стану та дифузійних процесів на електропровідність тришарових плівкових систем на основі сплаву Fe_xCo_{1-x} ($x \cong 0,2$) та Cu.

2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Одношарові плівки та тришарові плівкові системи з товщиною шарів (1-50) нм отримували у вакуумній камері при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па. Почергова конденсація плівок здійснювалася шляхом випаровування металів із незалежних джерел (Cu – з вольфрамової стрічки, Fe_xCo_{1-x} – електронно-променевою гарматою). Вихідним матеріалом для одержання шарів Fe_xCo_{1-x} були масивні

сплави відповідного складу ($x \cong 0,2$). Концентрація компонент у масивних наважках розраховувалася за масою металів, завантажених у випарник. Результати дослідження хімічного складу вихідного сплаву Fe_xCo_{1-x} та отриманих плівок методом рентгеноспектрального мікроаналізу показали їх співпадання у межах похибки вимірювань.

Конденсація плівок проводилася за кімнатної температури підкладки зі швидкістю $\omega = (0,5-1)$ нм/с, залежно від режимів роботи випарників. При дослідженні електропровідності як підкладки використовували скляні пластини з попередньо нанесеними контактними майданчиками. Геометричні розміри плівок для вимірювання їх електрочного опору задавалися вікнами, виготовленими з високою точністю у механічних масках з ніхромової фольги.

Товщина плівок визначалася за допомогою мікроінтерферометра Лінника з лазерним джерелом світла та комп'ютерною системою реєстрації інтерференційної картини, що дозволяло підвищити точність вимірювань до 20 % в області товщин $d < 50$ нм.

Термообробка плівок здійснювалася за схемою «нагрівання – витримка за температури 400, 550 та 700 К протягом 15 хв – охолодження».

Методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) на мас-спектрометрі МС-7201М проведено якісний аналіз елементного складу плівок. Одержані дані при пошаровому травленні плівки іонами аргону були використані для побудови концентраційних профілів по глибині зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалічна структура, фазовий та елементний склад шарів, які входять до складу плівкової системи, у значній мірі визначають їх електричні властивості. Для виявлення цього зв'язку попередньо були проведені дослідження структурно-фазового стану свіжосконденсованих та відпалених за температури 700 К одношарових плівок сплаву Fe_xCo_{1-x} (рис. 1 а-г).

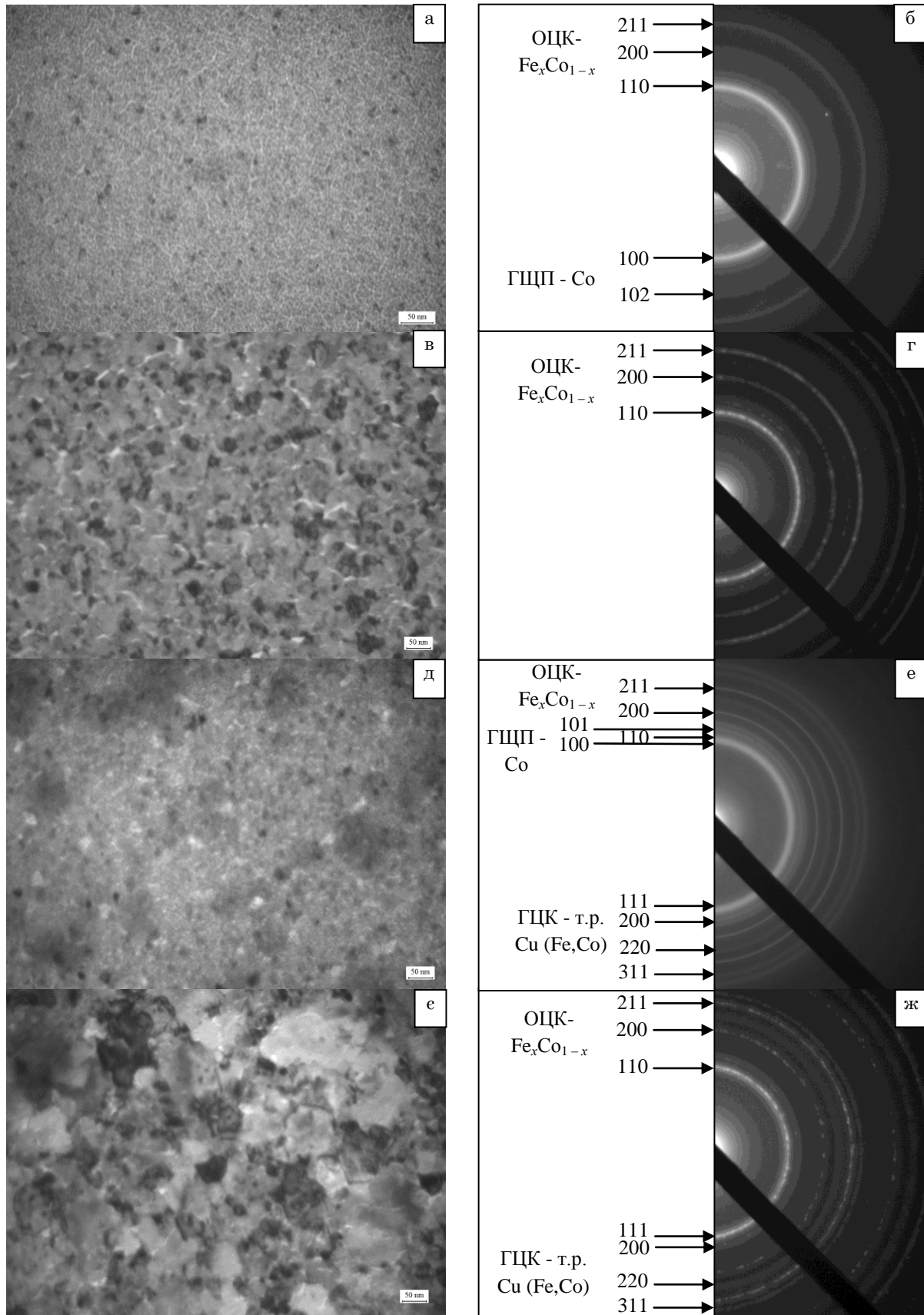


Рис. 1 – Мікроструктура та відповідні електроніграмми одношарових плівок Fe_xCo_{1-x} ($x \cong 0,2$) (а-г) та тришарових пліткових структур $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ (д-ж) у свіжосконденсованому (а, б, д, е) та відпаленому за температури 700 К (в, г, е, ж) стані (а-г – $d = 50$ нм; д-ж – $d_F = 30$ нм, $d_N = 10$ нм)

На електроннограмах свіжосконденсованих плівкових зразків із $d_F = 10-50$ нм фіксуються лінії, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин ГЦК та ГЦП ґраток. Очевидно, фазовий склад таких зразків відповідає ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦП-Со з параметром ґратки $a_{m.p.} = 0,291-0,294$ нм та $a_{Co} = 0,250-0,253$ нм і $c = 0,410-0,413$ відповідно (рис. 1 б, г) (табл. 1). Аналіз електроннограм від плівкових сплавів, які пройшли термообробку за температури 700 К показав наявність ліній, які належать ГЦК фазі. Мікроснімки кристалічної структури теж містять відповідні кристали

(рис. 1в). На електроннограмах від відпалених зразків лінії, що належать ГЦП фазі не фіксуються. Отже, плівкові сплави, які пройшли термообробку також мають двофазний склад ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦК-Со.

У випадку свіжосконденсованих тришарових плівок $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ з $d_F = 20-30$ нм та $d_N = 5-15$ нм фазовий склад відповідає ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + ГЦК- Cu + ГЦП- Со. Після термообробки за температури 700 К фазовий склад таких зразків відповідає ОЦК- Fe_xCo_{1-x} + т.р.- ГЦК Cu(Fe або Со) (рис. 1 е,ж) (табл. 2).

Таблиця 1 – Розшифровка електроннограм від невідпаленої та відпаленої у вакуумі ($p \sim 10^{-6}$ Па) за 700 К плівки Fe_xCo_{1-x} (50 нм)

Невідпалена					Відпалена за 700 К					
I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	a_0 , Å
Д.С.	2,060	110	ОЦК-	2,914	Д.С.	2,019	110	ОЦК-	2,855	2,861 (α -Fe)
	2,16	100	Fe_xCo_{1-x} ГЦП-Со	$a = 2,532$ $c = 4,125$						
сл.	1,92	101	ГЦП-Со	$a = 2,530$ $c = 4,123$	сп.	1,427	200	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,852	
сл.	1,500	102	ГЦП-Со	$a = 2,540$ $c = 4,130$	сп.	1,163	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,847	
сл.	1,456	200	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,915						
сп.	1,187	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,908						

Таблиця 2 – Розшифровка електроннограм від невідпаленої та відпаленої у вакуумі ($p \sim 10^{-6}$ Па) за 700 К плівки $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ ($x \approx 0,2$), $d_F = 35$ нм, $d_N = 10$ нм)

Невідпалена					Відпалена за 700 К					
I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	I, в.о.	d, Å	hkl	Фаза	a, Å	a_0 , Å
Д.С.	2,084	110	ОЦК-	2,947	Д.С.	2,058	110	ОЦК-	2,913	2,861 (α -Fe)
		111	Fe_xCo_{1-x} ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,605			111	Fe_xCo_{1-x} ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,567	
		2,160	100	ГЦП-Со			$a = 2,529$ $c = 4,121$			
сл.	1,920	101	ГЦП-Со	$a = 2,536$ $c = 4,128$	сп.	1,842	200	ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,684	
сл.	1,860	200	ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,721	сп.	1,457	200	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,913	
сл.	1,500	102	ГЦП-Со		сп.	1,307	220	ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,695	
сп.	1,455	200	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,913	сп.	1,195	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,927	
сп.	1,307	220	ГЦК - т.р. Cu (Fe, Co)	3,669						
сп.	1,191	211	ОЦК- Fe_xCo_{1-x}	2,916						

Д.С. – дуже сильна; С. – сильна; сп. – середня; сл. – слабка

За результатами ВІМС досліджень свіжосконденсовані тришарові плівкові зразки з товщинами шарів $d_F = 20-30$ нм та $d_N = 10-20$ нм, складаються з окремих прошарків. Межі шарів дещо розмиті, що є наслідком конденсаційно- та іонно-стимульованої дифузії, що і спричиняє формування сплаву евтектичного типу.

У випадку поетапного відпалювання (через проміжні температури 400 та 550 К) фіксується суттєве взаємне проникнення атомів компонент в сусідні шари. Це призводить до порушення структурної су-

цільності мідного прошарку.

Розглянемо більш детально експериментальні результати дослідження впливу температури відпалювання $T_{відп}$ на питомий опір ρ .

Питомий опір ρ невідпалених плівкових сплавів Fe_xCo_{1-x} та тришарових плівок $Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}$ з $d_F = 20-50$ нм та $d_N = 5-30$ нм ($T = 300$ К) лежить у межах від $20 \cdot 10^{-7}$ Ом м до $60 \cdot 10^{-7}$ Ом м (залежно від товщини шарів), що більш ніж на порядок перевищує значення ρ_0 чистих металів у масивному стані (для Со

$\rho = 6,24 \cdot 10^{-8}$ Ом м, для Cu $\rho = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом м, для Fe $\rho = 9,8 \cdot 10^{-8}$ Ом м [7]). Цю відмінність можна пояснити розмірним фактором. Хоча розмірні ефекти електропровідності істотно проявляються при $d < 10$ нм [8]. Очевидно, такі значення питомого опору для невідпалених плівок у першу чергу обумовлені дефектною структурою самих шарів (відносно велика концентрація вакансій і дефектів пакування), наявністю дефектів на границі поділу шарів і дуже малими розмірами кристалітів.

При відпалюванні зразків спостерігається необротне зменшення опору внаслідок “заліковування” дефектів і збільшення розмірів кристалітів (рис. 2, рис. 3). Ця особливість проявляється також у одношарових плівках і пов’язана з дефектами кристалічної структури, процес «заліковування» яких описується теорією Венда (див., наприклад, [9]).

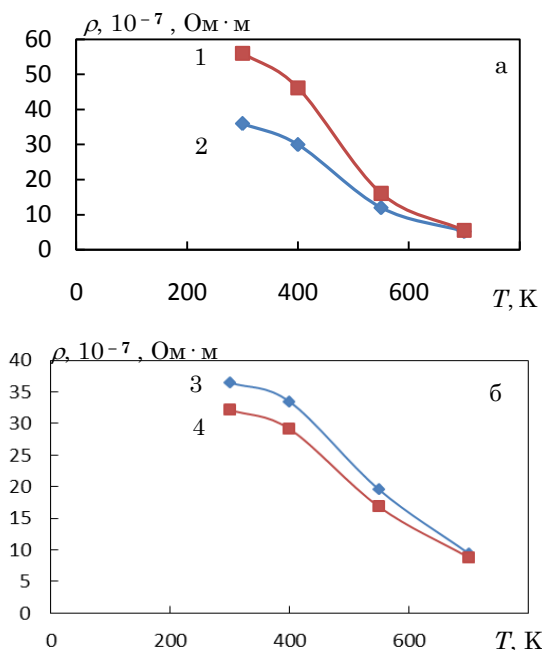


Рис. 2 – Залежність питомого електроопору від температури відпалювання протягом 1 циклу нагріву для плівкових сплавів Fe₂₀Co₈₀ (1 – $d = 30$ нм, 2 – $d = 40$ нм) (а) та тришарових плівок Fe₂₀Co₈₀/Cu/Fe₂₀Co₈₀ (3 – $d_F = 30$ нм, $d_N = 10$ нм, 4 – $d_F = 30$ нм, $d_N = 20$ нм) (б)

На рис.4 як ілюстрації подані типові температурні залежності питомого електроопору для термостабілізованих при температурі 700 К одношарових плівок Fe_xCo_{1-x} та тришарових Fe_xCo_{1-x}/Cu/Fe_xCo_{1-x}. В температурному інтервалі 125-700 К на залежності $\rho(T)$ можна вказати три характерні ділянки: 125 – θ_1 (I), θ_1 – θ_2 (II), θ_2 – 700 К (III). Екстраполяція ділянки I на 0 К дає можливість оцінити величину залишкового опору $\rho_{зал}$, який пов’язаний з розсіюванням електронів провідності на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах (у випадку (1) і (3) залежностей). Оскільки ці механізми розсіювання електронів не чутливі до температури, то ділянка I являє собою практично горизонтальну лінію. Ділянка III пов’язана із високотемпературною електрон-фононою взаємодією, оскільки ділянка III

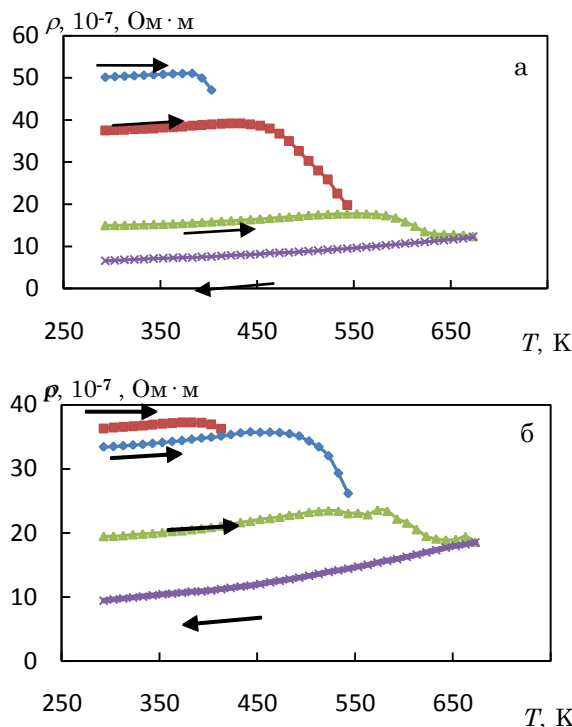


Рис. 3 – Температурна залежність питомого опору для плівок сплаву Fe₂₀Co₈₀ ($d = 35$ нм) (а) та тришарових плівок Fe₂₀Co₈₀/Cu/Fe₂₀Co₈₀ ($d_F = 30$ нм, $d_N = 10$ нм) (б)

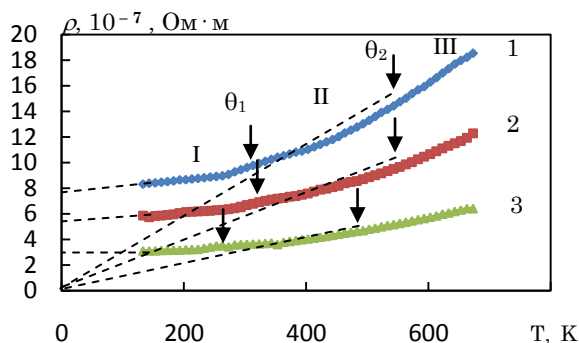


Рис. 4 – Температурна залежність питомого опору термостабілізованих за температурі 700 К тришарових плівок Fe₂₀Co₈₀/Cu/Fe₂₀Co₈₀ (1 – $d_F = 30$ нм, $d_N = 10$ нм; 3 – $d_F = 30$ нм, $d_N = 20$ нм) та плівкових сплавів Fe₂₀Co₈₀ ($d = 40$ нм) (2)

Таблиця 3 – Загальна характеристика електричних властивостей плівок

№	Зразок, загальна товщина, нм	$\rho_{зал}, 10^{-7},$ Ом м	$\frac{\partial \rho}{\partial T}, 10^{-9},$ Ом м К ⁻¹
1	Fe ₂₀ Co ₈₀ /Cu/Fe ₂₀ Co ₈₀ /П $d = 65$ нм	7,7	0,5 (125 - θ_1); 2,7 (θ_2 - 700 К)
2	Fe ₂₀ Co ₈₀ /П $d = 40$ нм	5,4	0,3 (125 - θ_1); 1,7 (θ_2 - 700 К)
3	Fe ₂₀ Co ₈₀ /Cu/Fe ₂₀ Co ₈₀ /П $d = 75$ нм	3,0	0,2 (125 - θ_1); 0,8 (θ_2 - 700 К)

екстраполюється при $T \rightarrow 0$ К на величину $\rho(0) \cong (3-7,7) \cdot 10^{-7}$ Ом м. Ділянку II на залежності $\rho(T)$ логічно буде пов'язана із електрон-магнотною взаємодією. Звертає на себе увагу той факт, що кутовий коефіцієнт $\partial\rho/\partial T$ на ділянці III залежить в більшій мірі від товщини плівки, а не від фазового складу. Результати представлені на рис 4 узагальнені в таблиці 3. Відмічаємо, що величина залишкового опору має відносно велике значення і залежить як від товщини плівки, так і кількості шарів (наприклад, зразки із товщинами 65 і 75 нм та 40 і 65 нм). Оскільки у тришарових плівках питомий опір залежить як від зовнішнього (розсіювання електронів на поверхнях зразка), так і внутрішнього (розсіювання електронів на межах зерен та інтерфейсах) розмірних ефектів, то, порівнюючи величину $\rho_{\text{зал}}$ плівок із товщиною 65 і 75 нм, можна зробити висновок про те, що зовнішній розмірний ефект впливає на електричні властивості у більшій мірі, ніж внутрішній.

У випадку ізоелектронних перехідних металів для бінарних сплавів співвідношення для температурного коефіцієнту опору (ТКО) [10], можна записати у вигляді:

$$\beta = \frac{\beta_1}{1 + \frac{c_2 \rho_2}{c_1 \rho_1}} + \frac{\beta_2}{1 + \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}}, \quad (1)$$

де β_i та ρ_i – ТКО і питомий опір окремо взятого шару.

При розгляді сплавів $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ індекс 1 у співвідношенні (1) відноситься до заліза, індекс 2 – до кобальту.

Проведені розрахунки величини ТКО за співвідношенням (1) для термостабілізованих за температури 700 К сплавів $\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}$ товщиною $d_F = 30-70$ нм ТКО складають величину $\beta = (1,3-1,4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Порівняння розрахункових значень з експериментальними показує добру їх відповідність $\beta_{\text{екс.}} = (1,30-1,36) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

У рамках макроскопічної моделі [10] співвідношення для ТКО тришарових плівок записується у вигляді:

$$\beta\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \frac{d_1 \rho_2 \rho_3 (\beta_2 + \beta_3)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2} - \frac{d_2 \rho_1 \rho_3 (\beta_1 + \beta_3) + d_3 \rho_1 \rho_2 (\beta_1 + \beta_2)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2}, \quad (2)$$

де d_i – товщина i -го шару.

Порівняння експериментальних результатів та розрахунків за співвідношенням (2) дають можливість у значній мірі трактувати результати дослідження структурно-фазового стану тришарових плівок. Так експериментальні значення ТКО для термостабілізованих за температури 700 К тришарових плівок з товщинами шарів $d_F = 30-50$ нм та $d_N = 10-30$ нм лежать в межах $\beta = (1,9-2,4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Розрахункові значення за співвідношенням (2) складають величину $\beta = (1,0-1,5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, що дещо менше від експериментальних значень.

4. ВИСНОВКИ

Згідно даних електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень для свіжосконденсованих плівкових сплавів $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x \cong 0,2$), фазовий склад відповідає ОЦК – $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + ГЦП-Со з параметром ґратки $a = 0,291-0,294$ нм та $a_{\text{Co}} = 0,250-0,253$ нм і $c_{\text{Co}} = 0,410-0,413$ відповідно. Після відпалювання за 700 К фіксується ОЦК – $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. У випадку тришарових плівок $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ з $d_F = 20-40$ нм та $d_N = 5-20$ нм фазовий склад відповідає евтектиці ОЦК– $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + ГЦК т.р. Cu(Fe або Co) незалежно від умов термообробки.

На температурній залежності питомого опору спостерігається три характерні ділянки, на яких реалізується розсіювання електронів на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах, яке дає основний внесок у питомий опір у порівнянні із електрон-фононою взаємодією (інтервал 125 К – θ); електрон-магнонна взаємодія (інтервал $\theta_1 - \theta_2$) та високотемпературна електрон-фонона взаємодія (інтервал $\theta_2 - 700$ К).

Робота виконана в рамках держбюджетної теми міністерства освіти і науки України №0118U003580 (2018-20 pp.).

Structural-Phase State and Electrical Conductivity of Film Structures Based on FCC Phase of Fe-Co and Cu Alloy

D.I. Saltykov, Yu.O. Shkurdoda, I.Yu. Protsenko

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The study of the structure, phase composition and electrical conductivity of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x \cong 0.2$) thin films and three-layer systems on their basis with a copper layer was conducted. It is shown that the phase composition of as-condensed films corresponds to BCC $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + HCP-Co, and after annealing at 700 K is fixed only BCC $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. In $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}/\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ films with $d_F = 20-40$ nm and $d_N = 5-20$ nm, the phase composition corresponds to the eutectic of the BCC- $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ + FCC s.s Cu (Fe or Co), regardless of the heat treatment conditions. On the temperature dependence of the resistivity identified and justified three typical areas.

Keywords: Structural-phase state, Diffusion, Resistivity, Step-by-step annealing, Electron-phonon interaction.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.М. Погорілий, С.М. Рябченко, О.І. Товстолиткін, *УФЖ* **6**, 37 (2010) (А.М. Pohorilyu, S.M. Ryabchenko, O.I. Tovstolytkin, *UFZh* **6**, 37 (2010)) [In Ukrainian].
2. C.D. Damsgaard, B.T. Dalslet, S.C. Freitas, P.P. Freitas, M.F. Hansen, *Sens. Actuat. A* **156**, 103 (2009).
3. О.І. Товстолиткін, М.О. Боровий, В.В. Курилюк, Ю.А. Куницький, *Фізичні основи спинтроніки* (Вінниця: Нілан-ЛТД: 2014) (O.I. Tovstolytkin, M.O. Borovyy, V.V. Kurylyuk, Yu.A. Kunyts'kyu, *Fizychni osnovy spintroniky* (Vinnytsya: Nilan-LTD: 2014)) [In Ukrainian].
4. Yu.O. Shkurdoda, I.M. Pazukha, A.M. Chornous, *Intermetallics* **93**, 1 (2018).
5. Nakan Kockar, Mursel Alper, *J. Magn. Magn. Mater.* **373**, 128 (2015).
6. D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, L1 (1991).
7. І.Ю. Проценко, В.А. Саенко, *Тонкі металеві плівки (технологія та властивості)* (Суми: СумДУ: 2002) (I.Yu. Protsenko, V.A. Sayenko, *Tonki metalevi plivky (tekhnohohiya ta vlastyvosti)* (Sumy: SumDU: 2002)) [In Ukrainian].
8. *Таблицы физических величин: Справочник* (Ред. И.К. Кикоина) (Москва: Атомиздат: 1976) (*Tablitsy fizicheskikh velichin: Spravochnik* (Red. I.K. Kikoina) (Moskva: Atomizdat: 1976)) [In Russian].
9. L.V. Dekhtyatuk, I.M. Pazukha, I.Yu. Protsenko, *Ukr. J. Phys.* **51**, 728 (2006)
10. С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко, *УФМ* **8** No 4, 247 (2007) (S.I. Protsenko, I.V. Cheshko, D.V. Velykodnyy, I.M. Pazukha, L.V. Odnodvoret, I.Yu. Protsenko, O.V. Synashenko, *UFM* **8** No 4, 247 (2007)).