МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра

МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ Со І Ag ЯК ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ СЕНСОРІВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

Магістрант гр. ЕП.м-82

Науковий керівник

к. ф.-м. н., доцент

Завідувач кафедри ЕЗПФ д. ф.-м. н., професор В.А. Мініч

I.О. Шпетний

І.Ю. Проценко

ΡΕΦΕΡΑΤ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є фізичні процеси та явища в гранульованих плівках на основі Со і Аg, пов'язані зі зміною їх магнітотранспортних властивостей та структурного стану.

Мета роботи полягає у вивченні структурно-фазового стану та магніторезистивних властивостей плівок на основі Со і Ag, в тому числі з ознаками гранульованого стану та встановленні взаємозв'язку між даними властивостями.

Під час виконання роботи використовували методи просвічуючої електронної мікроскопії і вимірювання магніторезистивних властивостей та прилади ВУП-5М, просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К, автоматичний комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей плівок.

Робота складається з 3 розділів, в першому з яких проведений аналітичний огляд літературних даних щодо особливостей магнітних та магнітотранспортних властивостей плівок, в тому числі з ознаками гранульованого стану. Проаналізовано структурно фазовий стан плівок на основі кобальту та срібла. Другий розділ присвячений опису техніки й методики експерименту. У третьому розділі наведений аналіз результатів дослідження магнітотранспортних властивостей та структурно-фазового стану плівок на основі кобальту та срібла.

Робота викладена на 39 сторінках, включаючи 1 таблицю, 22 рисунків, список цитованої літератури із 15 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ДОМЕННА СТРУКТУРА, МАГНІТООПІР, АНІЗОТРОПІЯ, ГІГАНТСЬКИЙ МАГНІТНИЙ ОПІР, КОЕРЦИТИВНА СИЛА, ГРАНУЛЬОВАНИЙ СТАН.

3MICT

5		
б		
б		
11		
13		
18		
23		
23		
2.2. Методика дослідження структурно-фазового стану плівок методом		
26		
28		
32		
32		
34		
36		
38		
39		

ВСТУП

Останнім часом особливу увагу дослідників привертають штучно створені нанорозмірні структури, що можуть проявляти надзвичайні властивості та є перспективними у практичному використанні в електроніці та спінтроніці, наприклад при створенні високощільних носіїв інформації [1]. Серед таких структур вивчаються багатошарові плівки, спін-вентильні структури, плівкові сплави, нанодроти. Особливе місце посідають системи із спін-залежним розсіюванням електронів [2], зокрема багатошарові плівкові системи, що складаються з почергових магнітних та немагнітних шарів та магнітні плівкові сплави з ознаками гранульованого стану. Актуальність властивостей структур пов'язана з перспективою дослідження ЦИХ подальшого їх застосування в сенсорній електроніці, наноелектроніці, можливістю їх практичного застосування як магнітних елементів у різноманітних пристроях зберігання та обробки інформації, датчиках руху або зміни магнітного поля та інших.

Вимогою до плівкових матеріалів для спінтроніки є термічна стабільність структурно-фазового стану та властивостей у робочому діапазоні температур. Потреби електроніки і спінтроніки обумовлюють пошук нових матеріалів, удосконалення технологій та методик одержання матеріалів із стабільними електрофізичними або магніторезистивними властивостями. В 70-80-х роках дослідникам вдалося отримати гранульовані і багатошарові магнітні плівки з характеристичними розмірами порядка 1-3 нанометри, в яких виявлено низку нових ефектів, пов'язаних не тільки з незвичним характером перенесення електрона, але і його спіна. Одним з таких ефектів є явище гігантського магнітного опору.

Мета кваліфікаційної роботи полягала у проведенні досліджень магніторезистивних властивостей плівок на основі Со і Ag в умовах зміни структурно-фазового стану.

РОЗДІЛ 1. МАГНІТНІ, МАГНІТОРЕЗИСТІВНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ПЛІВОК НА ОСНОВІ Со і Аg

1.1 Фізичний зміст явищ гігантського та анізотропного магнітоопору у плівках

Вивчення властивостей тонких феромагнітних плівок стало актуальним з появою магнітних носіїв інформації у першій половині минулого століття. Новий етап інтенсивних досліджень властивостей магнітних плівок розпочалася в 1980-х роках з відкриттям анізотропного магнітоопору і, згодом, гігантського магнітоопору [1, 3]. Розглянемо фізичний зміст понять магнітоопір, гігантський магнітний опір та магнітна анізотропія.

Магнітоопір - це ефект зміни електроопору матеріалу у зовнішньому магнітному полі. Для однорідних масивних матеріалів і однокомпонентних плівок металу він викликаний скривленням траекторії носіїв струму у прикладеному зовнішньому магнітному полі [1]. Магнітоопір визначається:

$$\delta = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)} \cdot 100\%, \qquad (1.1)$$

де R(0) - електроопір системи у нульовому магнітному полі;

R(H) - електроопір системи у прикладеному зовнішньому магнітному полі H.

Явище гігантського магнітоопору: гранульовані металеві плівки, що характеризуються явищем гігантського магнітного опору містять два феромагнітний незмішуваних метали, та немагнітний (рис.1.1) [4]. Магнітоопір виникає внаслідок розсіювання електронів як усередині магнітних частинок, так і на поверхні контакту. Тому необхідно визначити розподіл, розмір і форму магнітних частинок щоб оптимізувати поведінку магнітоопору. Раніше було продемонстровано, що структура фази

відокремленої системи відіграє вирішальну роль у визначенні поведінки магнітотранспорту зразка [5]. Вперше гігантський магнітоопір було виявлено в штучно створеній магнітній надрешітці мультишарової плівки на основі Fe та Cr в 1988 р [3]. Величина магнітоопру при температурі T = 4,2 K у полі H =90%. Можна 20кЕ перевищувала здивуватися актуальності явища магнетизму, коли, здавалося б, виявляються нові ефекти і відкриваються несполівані В перспективи. надгратці або мультишарах Fe/Cr ферромагнетикові шари Fe чергувалися з неферромагнітними шарами хрому Cr (рис 1.2). Було знайдено, що магнітні моменти атомів Fe в межах одного шару паралельні, а магнітні моменти сусідніх шарів Fe орієнтовані антипараллельно. В магнітному полі, що перевищує поле насичення H_s i доданому в площині шарів, антиферомагнітна обмінна зв'язок між магнітними моментами шарів Fe руйнується і всі магнітні моменти атомів Fe виявляються паралельними один одному (див. рис. 1.2). В результаті скачкоподібної переорієнтація магнітних моментів електроопір різко зменшується, так як його величина при паралельній орієнтації моментів в феромагнітній структурі багато нижче, ніж в антиферомагнітної [6].

Магнітна анізотропія - залежність магнітних властивостей феромагнетика від напрямку намагніченості по відношенню до структурних вісей, утворюючого його кристалу. Її причиною є слабкі релятивістські взаємодії між атомами, такі як спін-орбітальна і спін-спінова.

Існують такі види анізотропії:

- магнітокристалічна анізотропії (анізотропії кристалічних ґраток);
- поверхнева анізотропія;
- морфологічна анізотропія
- анізотропія механічного напруження;
- наведена анізотропія;
- обмінна анізотропія.

На відміну від анізотропного магнітоопору (AMO) – магнітоопір та гігантський магнітоопір (ГМО) феромагнітних металів та сплавів

характеризується не лише більшим значенням величини (до 110% при кімнатній температурі), але також і ізотропністю властивостей при різних взаємних напрямках поля і струму. Ефект анізотропного магнітоопору в 3d металах та сплавах знайдений в феромагнетиках, залежить від орієнтації намагніченостіщодо напрямку електричного струму в матеріалі. При кімнатній температурі анізотропний опір у сплавах Ni-Fe і Ni-Co може бути більше 5%. Теоретична основа враховує з'єднання спінової орбіти та d розщеплення смуги. Інші властивості, такі як проникність, магнітострикція та напруга Холла не має простого відношення до магнітоопору. Анізотропний магнітоопір має важливе застосування при створенні таких приладів як детектор напряму магнітного поля, при створенні засобів цифрового запису інформації. Детектори, у яких застосовується це явище, виготовляють із застосуванням технологій осадження тонкої плівки. Дослідження плівок показують, що товщина, розмір зерна та параметри осадження відіграють значну роль у визначенні зміни відсотка ГМО та АМО. Загалом, зміна величини ГМО та АМО у плівках менша, ніж у сипучих матеріалах [8]. В таблиці 1.1 приведено порівняльну характеристику гігантського та анізотропного магнітоопору.

Відкриття АМО у феромагнітних металах зробив В. Томсон в 1857 р. Встановлено, що є три види змін величини електричного опору у феромагнітних металах: що пов'язані зі змінами намагніченості при фіксованій температурі, що пов'язані зі змінами намагніченості що викликана зміною температури, і ті, що пов'язані з напрямком намагніченості відносно струму (також залежить від температури). Цей останній ефект, називається ефектом орієнтації, а викликаний у ньому ефект - анізотропний ефект або феромагнітний опір анізотропії.

Рисунки 1.3 і 1.4 наглядно ілюструють анізотропію магніторезистивних властивостей плівок металів у поперечній та поздовжній геометріях вимірювання.







Рисунок 1.2 – Атомні шари Fe і Cr в мультишаровій структурі [2]

Гігантський магнітоопір	Анізотропний магнітоопір
Спостерігається в тонких	Спостерігається в об'ємному
структурах	феромагнітному матеріалі
феромагнетик/немагнітний метал	
Механізм розсіювання:	Механізм розсіювання: спін-
диференційне sd-розсіювання	орбітальна взаємодія
Не залежить від взаємної орієнтації	Залежить від взаємної орієнтації
струму I та намагніченості М	струму I та намагніченості М
Максимальна величина	Максимальна величина магнітоопору
магнітоопору – 170 %	- 3,5%
Опір завжди зменшується під дією	Опір може збільшуватися або
магнітного поля	зменшуватися в зовнішньому
	магнітному полі



Рисунок 1.3 - Зміна намагніченості насичення МС з температурою [7]



Рисунок 1.4 – Залежність питомого опору сплаву на основі нікелю і кобальта від прикладеного магнітного поля при вимірюваннях у поздовжній та поперечній геометріях вимірювання [8]

1.2. Особливості магнітних та магнітнорезистивних властивостей плівок на основі Со і Ад

З моменту відкриття гігантського магнітоопору (ГМО) у багатошарових плівках Fe/Cr виявився великий інтерес до магнітних і транспортних властивостей багатошарових і згодом магнітних гетерогенних сплавів з феромагнітними гранулами, вбудованими в немагнітну матрицю. Механізм ГМО у шаруватих структурах заснований на спінозалежному розсіянні всередині магнітних шарів. Для зернистих плівок важливим питанням є те, девиникаєнасамперед розсіювання від спіну: всередині магнітних частинок чи на інтерфейсах між магнітними частинками та матрицею. У роботі [9] було обговорено співвідношення між ГМО та розміром магнітних частинок у сплавах Со-Ад у свіжосконденсованих зразках та у відпаленому стані. Криві намагніченості та результати дослідження магнітоопору показані на рис. 1.4 намагніченості лекількох композицій. Крива змінюється для віл феромагнітної до надпарамагнітної природи, коли склад Со зменшується. З рис. 1.5 випливає, що ГМО тісно пов'язаний з суперпарамагнетизмом. Тому потрібно намагатися розділити криві намагніченості на феро та суперпарамагнітні Зазвичай, компоненти. крива надпарамагнітної намагніченості описана функцією Лангевіна, і петля феромагнітного гістерезису буде модельована приблизно за допомогою функції помилок та гіперболічної дотичної форми [9]. Аналіз взаємозв'язку магніторезистивних властивостей плівкового сплаву та розміру гранул кобальту показав, що через розсіювання електронів ефект ГМО виникає провідності V внутрішньому об'ємі гранул кобальту. Гігантський магнітоопірв магнітних багатошарових плівках і згодом у магнітних гетерогенних сплавах з феромагнітними гранулами, вбудованими в немагнітну матрицю, інтенсивно вивчалися протягом останніх 10 років. Зокрема, гранульовані плівки на основі Со і Ад, що демонструють найбільше значення ГМО при кімнатній температурі, були широко досліджені.



Рисунок 1.5 - Залежність намагніченості та магнітоопору зразків від концентрації Со в сплаві на основі Со та Ag [9]

Оскільки відпалювання зразків викликає ріст зерна, термічна обробка має неабияке значення. Відпал викликає збільшення розміру зерна в гранульованих плівках. Попередні дослідження показують, що на значення ГМО впливають як умови осадження, так і температура відпалу.

Крім того, відпалювання у мікроструктурах - загоєння дефектів та зміни в міжфазна структура - також є чималою вплив на ГМО поведінку CoAg зернистої плівки. Для зменшення поля насиченняв поєднаних системах були використані деякі методи, які вплинуло на прошарування між шарами між феромагнітними шарами. Дослідження щодо ГМО структури показали, що насичення перемикання поле можна зменшити, додавши невелику кількість шару Al в Co, або Mn в шар Cu для Co/Cu багатошарових структур. Можна легко запитати яка була б ситуація, якби магнітний метал легується Al або Mn у зернистих плівках. Al було обрано як домішки в системі CoAg з тієї причини, що Al не утворює інтерметалічні сполуки з Co i Ag. Інтерметалічні сполуки утворюються після відпалювання.

1.3 Структурно-фазовий стан плівкових систем на основі Со і Ад

Гранульовані магнітні плівки - це штучно створені тверді структури, що складаються з наноструктурованих магнітних гранул, вбудованих в немагнітний метал або ізолятор. Було встановлено, що структурно-фазовий стан плівки залежать від процедури синтезу та умов відпалу. Таким чином, такі деталі, як розмір зерна, дефекти, міжфазова структура повинна відігравати ключову роль. Зазвичай для характеризації структурно-фазового стану використовують метод рентгенівської дифракції. Однак такий метод може дати лише загальну інформацію, не виявляє нічого про локальні структурні особливості. Навпаки, електронна мікроскопія високої роздільної здатностіє ефективним інструментом для виконання цього завдання. СоАд зернистої плівки є типовим матеріалом для дослідження ГМО. При дослідженні серії гранульованих плівок на основі Со і Ад вивчалися свіжосконденсовані і відпалені при різних температурах (T=400÷700 К) зразки. Коефіцієнт магнітоопору плівок на основі Со і Ад при кімнатній температурі та після відпалу показані на рис. 1.6. Як видно з рис.1.6, магнітоопір плівки досягав найвищого значення після термообробки при T = 500К.

Магнітоопір вимірювали у полях з напруженістю до 11,2 кЕ. На рис. 1.7 представлені ренгенівські спектри для серії зразків сплаву на основі кобальту і срібла при концентрації кобальту 22 ат. %.

Фазовий поділ природним чином може призвести до зростання розмірів зерна. Однак тенденція зростання розмірів зерна не є помітною, що має на увазі невелика різниця між спектрами плівок, відпалених при 600 і 700 К, і інтуїтивно відображається просвічуючою електронною мікроскопією. На рис. 1.8 показано знімки структури плівки Co22Ag78, відпалених при різних температурах. У цих дифрактограмах Ag кільця мають більшу інтенсивність, чим кільця Co. Образи темного поля були сформовані включаючи один відрізок перших трьох кілець у об'єктивна діафрагма об'єктива. Таким чином, більшість яскравих плями на цих зображеннях представляють Co. У таких регіонах, вміст Co вище середнього значення плівки. Коливання композиції неминуче в розпилених плівках. Зерна Co змінюються в широкому інтервалі за розмірами, від 2,3 до 30 нм. Що стосується зерна Ag, їх розміри також розподіляються в цьому діапазоні. Як показано на рис. 1.8 більшість зерен мають майже рівноосну форму, і деякі з них витягнуті.

Мікрофотографії типових областей у свіжесконденсованих плівках (а) та відпалених при 500 К (б) та 700 К (в) показано на рис. 1.8. Області, зазначені стрілками, є аморфними. Після відпалювання відбулося зростання розміру гранул і повне завершення розділення фаз.

З точки зору гігантського магнітоопору, що демонструється цими плівками, ці спостереження означають, що тонка різниця в мікроструктурах може призводять до очевидної зміни поведінки ГМО.



Рисунок 1.6 - Залежність магнітоопору плівкових сплавів Co_xAg_{100-x} (при *x*=22) від температури термообробки [10]



Рисунок 1.7 - Спектри рентгенівської дифракції для зразків Co_xAg_{100-x} (при *x*=22) у невідпаленому стані та після термообробки [10]



Рисунок 1.8 - Структури та дифракційні картини від плівки Co₂₂Ag₇₈ у невідпаленому стані (а), та після термообробки при 400 К (б), 500К (в) відповідно [10]

У роботі [10] приведені систематичні дослідження впливу гігантського магнітоопору (ГМО) від мікроструктури у гранульованих тонких плівках. Було показано, що коефіцієнт магнітоопору сильно залежить від концентрація кобальту у сплаві, температури підкладки.

Встановлено, ЩО оптимальна значення ГМО спостерігали y підготовленому зразку Со22Ад78 при температурі 300 К. Мікроструктури цих плівок тісно пов'язана з процесом виготовлення, і таким чином мала деякий величину ГМО. На рис.1.9 показано структури плівок, вплив на приготовлених при різних температурах підкладки. Так на рис.1.9 а показана мікроструктура зразка Co22Ag78, що був отриманий при температурі підкладки T = 300 K, на рис.1.9 б що був отриманий при температурі підкладки в T = 400 К.



Рисунок 1.9 - Мікроструктура плівок сплавів $Co_{22}Ag_{82}$ осаджених при температурі підкладки $T_S = 300$ К (а) та $T_S = 400$ К (б) [10]

Як видно з рис.1.9, гранули кобальту неоднорідно дисперговані у срібній матриці. Осадження плівок сплавів на підкладку з температурою $T_S = 400$ С сформувало структуру з більшим розміром гранул, чим при осадженні при $T_S = 300$ С.

1.4 Застосування плівкових наноструктур, що характеризуються явищами гігантського та анізотропного магнітоопору у спінтроніці

Плівкові зразки що характеризуються ефекто у високочутлим ГМО та АМО знайшли широке застосування у різних приладах, таких як головки для зчитування інформації з магнітних носіїв (жорстких магнітних дисків), поворотні механізми в автомобілебудуванні, сенсори величини та напрямку магнітного поля. Індуктивна головка (рис. 1.10) зчитує електричну напругу, що індукується в індуктивній котушці при відносному переміщенні магнітного носія інформації. Ця напруга пропорційна швидкості зміни магнітного потоку тому чутливість індуктивної головки залежать від швидкості магнітної доріжки, на якій інформація записана у вигляді послідовності ділянок з прямим і зворотним напрямком намагніченості. Індуктивні головки до останнього часу задовільно вирішували завдання зчитування інформації при щільності запису. Однак відбувається різке зростання щільності запису. Очікується, що в наступне десятиліття щільність запису досягне 10 Гбіт/дюйм². Вже при щільності 1 Гбіт/дюйм² індуктивні головки стають малопридатними внаслідок зменшення тривалості сигналу і збільшення теплового шуму, який наводиться в індуктивності призростанні Тому провідні фірми при високій щільності числа витків. запису використовують магниінотрезистівні датчики [11], засновані на зміні в магнітному полі електроопору чутливого шару з матеріалу типу пермаллоя (сплав Ni80Fe20).

Недоліком цього типу магніторезистивних датчиків є як порівняно низька чутливість до поля, так і нелінійне зміна сигналу в залежності від кута, під яким направлено поле щодо напрямку намагніченості. Новий стрибок у вирішенні технічних проблем зчитування інформації при високих щільностях запису прогнозуєтся при впровадженні магніторезистивних датчиків гігантського магнітоопору. Подібний пристрій, що використовує ефект гігантського магнітоопору, для зчитування інформації з магнітної середовища (наприклад, жорсткого магнітного диска чи магнітної стрічки) представлено схематично на рис. 1.10 Тут можна бачити магнітну доріжку 1, на якій записана інформація.

Запис проводиться записуючим індуктивним елементом 5, поміщеним в екран 4. Через індуктивний елемент 5 протікає струм запису. Магнітні поля від намагнічених ділянок доріжки змінюють опір чутливого магніторезистивного датчика з гігантським магнітоопору 3, який екранується Струм 3 магніторезистивного датчика 3 подається екраном 2. на підсилювальний пристрій. При переміщенні магнітної доріжки щодо головки датчик 3 реєструє магнітні поля від намагнічених ділянок магнітної доріжки і тим самим веде процес зчитування інформації.



Рисунок 1.10 - Пристрій для зчитування і запису інформації, що включає магніторезистивний датчик 3, що зчитує інформацію з магнітної доріжки 1, і індуктивну котушку 5 для запису інформації, 2 і 4 – магнітні екрани [11]

Створюються нові типи легких композиційних матеріалів, що не поступаються в міцності і економічності існуючим. Вони знаходять своє застосування в авіації і космічних апаратах, в спортивній індустрії і медицині. Функціональні покриття і шаруваті матеріали стануть використовуватися в машинобудуванні (деталі, що відчувають тертя, вплив високих температур, електромагнітного випромінювання і радіації і т. д.). Адаптивні матеріали і покриття, матеріали з ефектом пам'яті форми, композиційні матеріали, високотемпературні полімерні керамічні, теплозахисні та керамоподобні матеріали та інші прийдуть на зміну металам і пластикам. Підвищаться вимоги до технічних властивостей продуктів: стійкості до корозії, зносу і старіння матеріалів. Особливе значення в розвитку матеріалознавства набувають технології комп'ютерного моделювання матеріалів і процесів, що дозволяють змоделювати необхідні процеси, структури і їх характеристики без проведення великого числа дорогих експериментів. Для електроніки будуть створюватися: багатошарові плівкові структури основі металів. мають гігантський на ШО магніторезистивний ефект (для застосування у магнітоелектроніці) невласні мультифероніки (для застосувань в спінтроніці), володіють високим магнітоелектричним ефектом; особливими електричними властивостями (для застосування в наноелектроніці і спінтроніці, електромеханіці емісійної електроніки); нові радіаційні технології при створенні і випробуванні електронних приладів з використанням прискорювача електронів. У сонячній енергетиці будуть затребувані багатошарові періодичні наноструктури взаємодіючих квантових крапок германію в кремнії і високоефективні світлодіоди для інфрачервоної області спектра на їх основі; тонкоплівкові сонячні елементи на основі багатокомпонентних напівпровідників зі структурою халькопірита і кестеріта. Для прецизійних фотонних пристроїв магнітоплазмонні розробляються метаматеріали _ кристали, ЩО представляють собою метало-діелектричні гетероструктури, які містять шари магнітних діелектриків з нанесеними на них перфорованими наношарами золота.

Машинобудування отримає: обробний інструмент із застосуванням композиційного матеріалу на основі нанопорошків кубічного нітриду бору для заміни (витіснення з вітчизняного ринку) обробного інструменту з твердосплавного матеріалу; особливий надтвердий матеріал алмаз, армований нанотрубками/нановолокнами, для виготовлення унікального ріжучого і шліфувального інструменту (такий технологією потенційно можуть володіти не більше п'яти країн у світі); технології нанесення нанокомпозиційних надтвердих зносостійких покриттів на інструмент, деталі машин і механізмів. Створювані суперконденсатори (накопичувачі енергії) на основі графеноподібного вуглецю так (наноматеріалу на основі графіту) знайдуть широке застосування в електроавтотранспорті.

За допомогою 3D-технологій на основі нових магнітом'яких наномодифікованих композиційних матеріалів буде розвинене виробництво ряду електротехнічних виробів-трансформаторів, дроселів, статорів і роторів вентильно-реактивних двигунів і генераторів – з метою заміни в їх виробництві дорогої ламінованої електротехнічної сталі.

Деякі приклади застосування плівкових структур з ефектом ГМО та АМО представлені на рис.1.11 [12, 13].



Рисунок 1.11 - Приклади застосування магнітних наноструктур, як датчиків положення, зчитувача на голівці жорсткого диску, датчику зближення [12, 13]

Для ракетно-космічної та спеціальної техніки розвиваються технології формування покриттів великої площі на основі магнітом'яких шарів, що мають високу ефективність захисту радіоелектронних виробів від електромагнітного випромінювання і проникаючої радіація.



Рисунок 1.12 - Приклади застосування ГМО-сенсору на основі спін-клапанних структур у електродвигунах для детектування положення і повороту [12, 13]

У навігації знайдуть застосування магнітокеровані наноструктурні сенсори на основі мультишарових структур з шарами що чергуються і складаються з феромагнітних і діелектричних плівок. Будуть отримані локалізовані плазмонні наноструктури для посилення розсіювання світла і підвищення чутливості спектрометрів, що застосовуються для аналізу речовин в біології, медицині, екології, харчової промисловостіта інших галізях застосування [11].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика отримання плівкових сплавів шляхом конденсації у вакуумі

Існує багато методів отримання плівкових зразків (в тому числі гранульованих плівкових сплавів). Отримання наноструктур, В яких ефект реалізується ΓΜΟ, важливою електронного £ задачею для приладобудування. Синтез плівкових сплавів метолом термічного випаровування у технологічному вакуумі є екологічно безпечним та економним.

На рис. 2.1 схематично показано робочу камеру вакуумної установки. Модифікування установки ВУП-5М дозволила здійснювати випаровування компонентів з двох електронно-променевих випарників одночасно. Між випарниками розміщувалася екранна пластина для запобігання потраплянню випаровуваної речовини з одного випарника на ізолятори іншого.

На рис. 2.2 зображено предметний столик для отримання плівкових зразків у робочому об'ємі вакуумної установки для досліджень структурнофазового магніторезистивних властивостей. Як підкладки стану та використовували пластини ситалу, мікроскопічні сітки (з попередньо напиленим на них вуглецем) або монокристали КСІ. На ситалові підкладки (марка СТ 50-1-1-0,5) здійснювали осадження металевих плівок, в яких потім досліджували магнітотранспортні властивості. На мікроскопічні сітки з розміром комірки 50 мкм або на монокристали NaCl осаджували плівки для вивчення їх структурно-фазового стану методом просвічуючої електронної мікроскопії на приладі ПЕМ-125 К. Свіжосконденсовані зразки витримували у вакуумі протягом певного часу при температурі підкладки для їх стабілізації.

Для вимірювання товщини зразків в процесі осадження плівок використовують метод кварцевого резонатору. Цей метод дає достовірні результати в робочому інтервалі температур 230-310 К, у випадку коли маса осадженої плівки не перевищує 1% від маси пластини резонатора.

Максимальна температура, при якій можливо здійснювати контроль товщини плівок за даним методом, становить 450 К. Товщина сконденсованої плівки визначалася за співвідношенням:

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q^2} \cdot \left(f_q - f\right), \tag{2.1}$$

де $N_a = 1,668 \cdot 10^3 \, \Gamma$ ц·м – частотна стала для кварцової пластини;

 D_q та D_f -густина кварцу і речовини, що конденсується, відповідно;

 f_a , f – резонансна частота кварцу до і після конденсації металу, відповідно

До переваг кварцевого методу вимірювання відноситься можливість поточного (в процесі осадження) контролю за товщиною плівки, вища точність вимірювання, ніж при вимірюванні товщини плівки з допомогою інтерферометру, особливо при малих товщинах плівок. В якості кварцового датчика застосовують кварцові резонатори з частотою 10 МГц. Стабілізований блок живлення забезпечує роботу активуючого генератора. Частотомір фіксує зміну частоти коливань, що дозволяє контролювати товщину плівки з точністю до 10%.

Виходячи з геометрії рис.2.2, товщину плівки окремих компонент плівкового сплаву можна розрахувати за співвідношеннями:

$$d_{1} = d_{01} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_{1}}{h}\right)^{2}\right]^{-\frac{3}{2}}, \ d_{2} = d_{02} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_{2}}{h}\right)^{2}\right]^{-\frac{3}{2}},$$
(2.2)

де *d*₀₁та *d*₀₂ – товщина плівки кожного компоненту плівкового сплаву на пластині кварца 1 та 2 відповідно;

*l*₁ та *l*₂- відстань від кварцу 1 та 2 до зразка плівкового сплаву відповідно;



Рисунок 2.1 - Схематичне зображення робочої камери вакуумної установки ВУП-5М:

1 - ковпак; 2 - штатив; 3 - вікно; 4 – штатив випаровувача; 5 – випарники;
6 - екранна пластина; 7 - екран; 8 – столик з підкладкою та кварцевими резонаторами для вимірювання товщини



Рисунок 2.2 - Схема отримання одно- і двокомпонентних зразків при одночасному випаруванні з двох джерел

*d*₀₁та *d*₀₂- товщина плівки на кварцевій пластині, що розміщений під випаровувачем.

Концентрації компонент у плівковому сплаві розраховували за співвідношеннями:

$$c_{1} = \frac{D_{1}d_{1}\mu_{1}^{-1}}{D_{1}d_{1}\mu_{1}^{-1} + D_{2}d_{2}\mu_{2}^{-1}} \quad \text{Ta} \quad c_{2} = \frac{D_{2}d_{2}\mu_{2}^{-1}}{D_{1}d_{1}\mu_{1}^{-1} + D_{2}d_{2}\mu_{2}^{-1}},$$
(2.3)

де *D* і *µ*-густина і молярна маса.

Посередині столика можна отримувати сплав, шляхом одночасного осадження. По краям предметного столика отримуємо однокомпонентні суміші. Там же можна розташувати кварцові резонатори.

2.2. Методика дослідження структурно-фазового стану плівок методом просвічуючої електронної мікроскопії

Вивчення кристалічної структури та фазового складу проводилися за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ-125К (рис. 2.3). ПЕМ-125К просвічуючий електронний мікроскоп, який має високу роздільну здатність. Дозволяє досліджувати мікроструктуру і фазовий склад об'єктів В нанотехнологіях, мікроелектроніці, біології, медицині та ін., а також спостерігати і фотографувати зображення об'єктів в широкому діапазоні збільшень, отримувати дифракційні картини, досліджувати об'єкти при їх обертанні нагинанні допомогою гоніометра. Препаровані та за на мікроскопічну сітку плівкові зразки досліджувалися у невідпаленому і відпаленому стані. Було розраховано постійну приладу (С) за допомогою еталонного зразка плівки Al з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електронограм включала в себе вимірювання діаметрів кілець двох взаємно перпендикулярних напрямах, розрахунок У міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметрів решітки (a_{hkl}) :



Рисунок 2.3 - Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125 К:1 - станина приладу; 2 - колона; 3 - камера спостереження і реєстрації; 4 - вакуумна система; 5 - високовольтний генератор; 6 - блок живлення лінз; 7 - комп'ютер

$$d_{hkl} = \frac{D_{hkl}^{0} \cdot d_{hkl}^{0}}{D_{hkl}}, \qquad (2.4)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} , \qquad (2.5)$$

де *d⁰_{hkl}*- міжплощинні відстані для плівки еталону;

 D_{hkl}, D_{hkl}^{0} – діаметри дифракційних кілець невідомого та еталонного зразків;

h, *k*, *l* - індекси Міллера.

При інтерпретації результатів розшифровки електронограм використовувалися відомі табличні дані про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків Со та Ag.

2.3. Методика дослідження магніторезистивних властивостей

Подальші дослідження, проведені в дипломній роботі, були пов'язані з дією магнітного поля на транспортні характеристики сконденсованої плівки. На рис. 2.4 а показано загальний зовнішній вигляд установки для вимірювання магнітоопору.

Конструкція тримача зразка, що показана на рис. 2.4 б, дозволяла проводити вимірювання в трьох геометріях вимірювання: перпендикулярній, поперечній та поздовжній. Крім того, здійснювався поворот зразка на певний кут від поперечної до перпендикулярної геометрії вимірювання. На рис. 2.5. показано структурну схему апаратної частини комплексу, що був розроблений на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики СумДУ та описаний у роботі [14] для вимірювання магнітоопору. Основним рішенням для створення системи контролю живлення електромагніту було використання «зв'язки» лабораторного автотрансформатора і біполярного двохфазового крокового двигуна гібридного типа.

Величина індукції магнітного поля контролювалася датчиком Холу. Збір інформації про величину магнітного поля здійснювався за допомогою карти збору даних NI PCI-6031E і блоку конекторів SCB-100. Програмне забезпечення розроблене в середовищі графічного програмування LabVIEW 2009.

На рис. 2.6 показано інтерфейс програми для вимірювання магнітоопору плівкових зразків. Збір інформації про величину магнітного поля здійснювався за допомогою карти збору даних NIPCI-6031Ei блоку конекторів SCB-100. Програмне забезпечення розроблене в середовищі графічного програмування LabVIEW 2013. Вимірювання магнітоопору здійснюється за стандартною 4-точковою схемою у зразках з паралельною геометрією протікання струму при перпендикулярній, поперечній та повздовжній орієнтаціях індукції магнітного поля відносно площини підкладки (рис.2.7).



а



б

Рисунок 2.4 - Загальний зовнішній вигляд установки для вимірювання магнітоопору магнітоопору (а) та консолі – тримача зразка (б):

1 – електромагніт; 2 – консоль-тримач зразка; 3 – мультиметр; [14]

4 – блок живлення;5 - карта сбору даних NI PCI-6031E та механізм перемикання полярності магнітного поля;6 – персональний комп'ютер з програмним забезпеченням



Рисунок 2.5 - Структурна схема апаратной частини комплекса розробленого для вимірювання магнітоопору:

- 1 електромагніт; 2 датчик Холла; 3 –зразок, що досліджується;
- 4 блок конекторів SCB-100; 5 карта сбора даних NI PCI-6031E;
- 6 кроковий двигун; 7 автотрансформатор; 8 контактор [14]



Рисунок 2.6 - Інтерфейс програми розробленої в середовищі програмування LabVIEW: 1 – налаштування основних робочих параметрів; 2 – індикатор стану, що виконує програма; 3 – запуск процесу вимірювання 4 – збереження результатів; 5 – зупинка роботи програми [14]



Рисунок 2.7 - Схеми поздовжньої (а), поперечної (б) та перпендикулярної (в) геометрій вимірювання магнітоопору [14]

При поздовжній геометрії вимірювання напрямок струму співпадає з напрямком напруженості магнітного поля (рис.2.7 а), при поперечній та перпендикулярній (рис.2.7 б, в) напрямок струму перпендикулярний до напрямку напруженості магнітного поля. Перехід від однієї до іншої геометрії реалізується спеціальним поворотним пристроєм (рис.2.4).

РОЗДІЛ З. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Незважаючи на велику кількість літературних даних стосовно вивчення магнітних та магнітотранспортних властивостей в гранульованих плівках на основі кобальту та срібла, існує ряд не вирішених питань. Так, наприклад, у літературі відносно рідко зустрічаються результати дослідження впливу розміру гранул та концентрації феромагнітної компоненти у плівці сплаву на магніторезистивні властивості для зразків з товщиною $d \leq 30$ нм. Слід зазначити, що магнітні та магніторезистивні властивості властивості властивості плівок визначаються їх структурою та фазовим станом.

3.1. Магніторезистивні властивості плівкових сплавів на основі Со і Аg

У даній роботі було досліджено магніторезистивні властивості плівкових сплавів на основі Со та Ag та проаналізовано їх структурнофазовий стан. Було отримано зразки $Co_x Ag_{100-x}$ товщиною d=30 нм з різним вмістом феромагнітної компоненти - зразки з x = 17, x = 40, x = 74 (ат.%), де xконцентрація кобальту у плівковому сплаві. Зразки були отримані методом одночасної конденсації у вакуумі з двох електронно-променевих гармат. На рис.3.1 приведено польові залежності для магнітоопору трьох плівок. Всі виміри проводили при кімнатній температурі у магнітному полі з максимальною напруженістю H = 0, 45 Тл.

Виміри проводили у трьох геометріях вимірювання: перпендикулярній, поперечній, поздовжній (рис.2.7). Розрахунок коефіцієнтів магнітоопору здійснювався за співвідношенням (1.1).

Для плівок з часткою феромагнітного матеріалу x = 17 ат.% (рис.3.1 а) відмічено малі значення гігантського магнітоопору (MO < 0,4 %) у полях до 0,45 Тл.



Рисунок 3.1 – Польові залежності магнітоопору плівкових сплавів на основі кобальта та срібла з різним вмістом кобальту у сплаві (*x*, ат. %). Вимірювання проводились при кімнатній температурі

Залежності гігантського магнітоопору від прикладеного магнітного поля мають лінійний характер у великих магнітних полях, співпадають у трьох геометріях вимірювання та не демонструють гістерезису і не насичуються у полях до 0,45 Тл. Опір у магнітному полі зменшується у всіх трьох геометріях вимірювання, порівняно зі станом у відсутності магнітного поля. Аналіз літератури показав, що така поведінка магнітоопору є характерною для зразків з малою концентрацією феромагнітної компоненти. У цьому випадку структура плівки може бути описана як ансамбль малих невзаємодіючих частинок феромагнітного матеріалу (у даному випадку кобальту), занурених у немагнітну металеву матрицю.

При збільшенні частки кобальту у сплаві до x = 40 ат.% (рис.3.1 б) величина магнітоопору зростає (MO = 3%) у полях до 0,45 Тл. При цьому криві залежностей MO від напруженості магнітного поля у поперечній та поздовжній геометрії вимірювання співпадають. Характер кривих вже дещо відмінний від лінійного. При такій концентрації структура плівки складається як з ансамблів суперпарамагнітних частинок так і однодоменних частинок кобальту, розміщених у матриці з срібла. Такий магнітний стан зразка і характеризується гігантським магнітоопором.

При подальшому збільшенні частки кобальту до x = 74 ат.% (рис.3.1 в) величина магнітоопору зразка зменшується (MO < 0,3) у полях до 0,45 Тл і з'являється анізотропія магніторезистивних властивостей. Тобто, при прикладанні магнітного поля опір зростає у поздовжній геометрії вимірювання. Це пояснюється тим що при високих концентраціях кобальту відстань між магнітними ганулами зменшується і з'являється магнітна взаємодія. Тобто при такій концентрації кобальту плівка являє собою майже суцільну плівку феромагнетика з невеликим вмістом немагнітного матеріалу.

3.2. Діаграма стану системи Со-Ад

Згідно літературних джерел, компоненти плівкової системи на основі кобальту та срібла не утворюють проміжних фаз та з'єднань. Проаналізуємо

діаграму стану для даної плівкової системи. Відомо, що діаграму стану систем, систематизована для масивних зразків, і прогнозовано, матиме відмінність порівняно з плівками через прояв розмірного ефекту. Однак, для прогнозування поведінки систем після конденсації та при термообробці потрібно зважати на діаграми стану [15].

Згідно діаграми стану, у досліджуваних плівкових системах атоми та молекули Со та Ag у звичайних умовах не вступають в реакцію та не утворюють твердих розчинів [15]. Лише при температурах вище 700 К відбувається часткова дифузія атомів даних металів з утворенням обмежених твердих розчинів (рисунок 3.2). Тому наявність області незначної взаємодифузії може бути зумовлена дифузією по межах зерен, а також конденсаційно-стимульваною дифузією.



Рисунок 3.2 - Діаграма стану системи Со-Ад [15]

При температурі $T=1450^{\circ}$ С [15] розчинність Со в рідкому Ад приблизно рівна 3,3 % (ат.). Рентгенівські дослідження сплавів Со-Ад встановлено, що в Ад може бути розчинено до 1,5% (ат.) Со. Діаграма стану, приведена на рис.3.2 є характерною при змішуванні компонент у масивному стані. У плівковому стані, внаслідок прояву розмірного ефекту, можуть спостерігатися свої особливості та відмінності.

3.3. Структурно-фазовий стан плівкових сплавів на основі Со і Ад

Методом просвічуючої електронної мікроскопії було досліджено структурно-фазовий стан плівкових сплавів. На рис.3.3 показано дифракційну картинку (а) та мікроструктуру (б) від плівкового зразка Co₄₀Ag₆₀, товщиною 30 нм.



Рисунок 3.3 – Дифракційна картина (а) та мікроструктура (б) невідпаленої плівки сплаву Co₄₀Ag₆₀

Розшифровка електронограми за методикою, описаною у розділі 2, показала що у невідпаленому стані плівка $Co_{40}Ag_{60}$ має фазовий стан, що відповідає ГЩП-Со та ГЦК-Ад. Тобто плівка залишається двофазною, тверді розчини та інтерметалеві зєднання не утворюються. Структура плівки відповідає гранулам кобальта (розміром L = 15- 30 нм), що розміщені у матриці Ag. Крім того, як видно з рис.3.3 б, на знімку мікроструктури також присутні гранули розміром $L \approx 3$ -5 нм. Такі гранули скоріш за все є суперпарамагнітними гранулами кобальту. Як видно з рис.3.3 б гранули

розміром L = 15- 30 нм знаходяться у перколяційному стані. Це є характерним для плівок що мають ГМО ефект.

Таким чином, дані дослідження структурно-фазового стану повністю узгоджуються з результатами дослідження магніторезистивних властивостей.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто суть та ознаки таких явищ магнітних наноструктур як магнітна анізотропія та гігантський магнітний опір. Встановлено, що для гранульованих матеріалів найбільше значення мають енергії кристалічної й морфологічної анізотропії.

2. Проведено аналіз літературних даних по результатам дослідження магнітних, магніторезистивних властивостей та структурно-фазового стану плівок на основі кобальту та срібла. Аналіз структурного стану методом просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю показав, що такі фактори як розмір зерна, дефекти плівки, міжфазова структура відігравають ключову роль при формуванні ГМО структур.

3. Проведено аналіз сфер застосування плівкових наноструктур. Встановлено, що гранульовані магнітні плівкові структури застосовуються у біології, медицині, екології, харчової промисловості, автомобілебудуванні.

4. Освоєно методику отримання гранульованих плівкових сплавів методом одночасної конденсації з двох випарників у вакуумі. Освоєно методику дослідження магніторезистивних властивостей та структурнофазового стану плівок сплавів.

5. Методом одночасної конденсації у вакуумі було отримано плівкові сплави $Co_{17}Ag_{83}$, $Co_{40}Ag_{60}$ та $Co_{74}Ag_{26}$ товщиною d = 30 нм. Встановлено, що плівки Co₁₇Ag₈₃ характеризуються низьким магнітоопором, а їх структурний стан відповідає ансамблю малих невзаємодіючих частинок кобальту, немагнітну Плівки занурених металеву матрицю. $Co_{40}Ag_{60}$ V характеризуються ефектом ГМО, а їх структурний стан відповідає однодоменним та суперпарамагнітним гранулам ГЩП-Со, розміщеним у $Co_{74}Ag_{26}$ матриці ГЦК-Ад. Зразки характеризуються анізотропією магніторезистивних властивостей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы // Под ред. Третьякова Ю.Д. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 456 с.
- Казаков В.Г. Тонкие магнитные пленки // Соросовский образовательный журнал. Т. 1 №1. – 1997. – С. 107-114.
- Фізичні основи спінтроніки. Навчальний посібник. О.І.Товстолиткін, М.О.Боровий, В.В.Курилюк, Ю.А.Куницький. – Вінниця: Вид-во Нілан-ЛТД, 2014. – 500 с.
- Твердотільна електроніка: підручник / О.В. Борисов, Ю.І.Якименко. Київ: НТУУ «КПІ», 2015. – 484 с.
- Gester M., Ounadjela K., Gregg J.F. Thompson Anisotropic giant magnetoresistance in granular CoAg films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 165 - 1997 - P. 323-325
- Dieny B.Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 136. - 1994. - P. 335–359.
- Honda S., Okada T., Nawate M. Size effect on giant magnetoresistance of Co-Ag films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 165 - 1997 -P. 326-329
- Mustafa R., Elmalib A. Structural and magnetic properties of Al doped Co– Ag granular films: temperature dependence of magnetoresistance // Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 279 - 2004 P. 202–209
- Louail L., Hachemi A., Azizi A. The magnetization shift in CoAg granular films observed by torque magnetometer // Materials Letters V. 53 - 2002 P. 371-378
- Sang H., Zhang S.Y Microstructural characterization of CoAg granular films Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 191 - 1999 P. 17—24
- 11. В. М. Федосюк Магнитные наноматериалы и наноструктуры, ааперспективы развития // Научно-практический центр Национальной

академии наук Беларуси по материаловедению, Том 62 №2 - 2018 - С. 135–149.

- Magnetoresistive performance and comparison of supermagnetic nanoparticles on giant magnetoresistive sensor-based detection system / I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, and A. Hütten // Sensors. – 2016. – V.16, P.904 – 908.
- S. Bedanta, O. Petracic, and W. Kleemann, Handbook of Magnetic Materials, Chapter 10: Supermagnetism, Elsevier, 23, 1 – 83 (2015).
- 14. Разработка автоматизированого комплекса для исследования магнеторезистивных свойст наноструктурированых материалов// Демиденко М.Г., Проценко С.И. // Сборник трудов конференции «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде программирования LabVIEW и технологий National Instruments». – М.: РУДН, 2010 – с. 379-381.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем.
 Т.2. / Под. ред. Н.П.Лякишева.– Москва: Машиностроение, 1997.–1023 с.