

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

Кафедра електроніки,  
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра  
**Електропровідність композиційних плівкових матеріалів  
на основі Fe та SiO**

Магістрант гр. ЕП-82

В.В. Дуля-Борзенець

Науковий керівник,  
д.ф.-м.н., доцент

Ю.О. Шкурдода

Завідувач кафедри ЕЗПФ  
д-р фіз.-мат. наук, професор

І. Ю. Проценко

Суми – 2019

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження магістерської роботи є електропровідність композиційних плівкових на основі Fe та SiO.

Мета роботи полягає у встановлення загальних закономірностей впливу температурних ефектів на резистивні властивості шаруватих структур типу «ферромагнетикметал – діелектрик».

Під час виконання роботи використовувалися метод почергового напилення при отриманні шаруватих структур та метод кварцевого резонатора для контролю товщини напилення та промислова вакуумна установка ВУП-5М виробництва Сумського ВАТ «Selmi» та вимірювальні прилади.

У результаті проведених досліджень встановлено, що зі збільшенням ефективної товщини металічного шару зменшується питомий опір та навпаки. Також було виявлено що при товщині діелектричного шару в діапазоні 1-2 нм шари Fe є електрично суцільними у даному діапазоні ефективних товщин.

Робота викладена на 36 сторінках, у тому числі містить 8 рисунків, 0 таблиць, список цитованої літератури із 42 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ , КОМПОЗИЦІЙНІ ПЛІВКОВІ МАТЕРІАЛИ, ТКО, КЕРМЕТИ, ШАРУВАТІ СТРУКТУРИ, СТРУКТУРИ [Fe/SiO]<sub>5</sub>, ФЕРОМАГНЕТИКМЕТАЛ – ДІЕЛЕКТРИК.

## ЗМІСТ

	с.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОННА ПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ FETA SiO</b> .....	6
1.1 Температурна залежність гранульованих плівок .....	6
1.2 Визначення порогу перколяції гранульованих плівок .....	15
1.3 Застосування плівкових композитних матеріалів в електронному приладобудуванні.....	23
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ І ТЕХНІКИ ЕКСПЕРЕМЕНТУ</b> .....	24
2.1 Отримання шаруватих структур феромагнетик метал-діелектрик .....	24
2.2 Методи дослідження електропровідності .....	27
<b>РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР «ФЕРОМАГНІТНИЙ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИК»</b> .....	28
3.1 Електропровідність багатошарової структури [Fe/SiO] <sub>5</sub> .....	28
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	33
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	34

## ВСТУП

Актуальність теми полягає вивчення фізичних властивостей тонких металевих плівок зумовлене як можливістю одержання результатів, що сприяли б розв'язанню ряду фундаментальних проблем фізики твердого тіла, так і перспективами їх практичного застосування. В останні роки значна увага приділяється вивченню тонких композиційних плівок «феромагнітний метал - діелектрик», що викликане низкою їх унікальних властивостей, зокрема, відкриттям явища тунельного магнітоопору в тунельних структурах і його застосуванням для розробки магнітних зчитувальних голівок, магнітних сенсорів, магніторезистивної пам'яті [1, 2].

Перспективним напрямом для приладобудування є використання магнітних композиційних плівок на основі бінарних сплавів феромагнітних металів (Co, Fe, Ni) [3,4]. Перевага сплавів перед чистими металами полягає у тому, що зміною їх складу можна одержати матеріали з покращеними фізико-хімічними, механічними та експлуатаційними властивостями. Однак проблема розробки технології одержання плівкових композитів на основі феромагнітних сплавів заданого складу та діелектрика на сьогодні вирішена не повністю. Як наслідок, проведення комплексних досліджень структури та електропровідності композиційних плівкових матеріалів на основі чистих магнітних металів та бінарних сплавів на основі Co, Ni, Fe і діелектриків та впливу на них розмірних ефектів, температури, елементного складу та умов одержання є актуальною задачею як з фундаментальної, так і з практичної точки зору.

Мета роботи полягає у встановлення загальних закономірностей впливу температурних ефектів на резистивні властивості шаруватих структур типу «феромагнетикметал – діелектрик».

## РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРОННА ПРОВІДНІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ FE ТА SiO

### 1.1 Температурна залежність гранульованих плівок

Відомо [2], що транспортні властивості керметів можна наближено описати за допомогою трьох режимів провідності – металевого, перехідного і діелектричного. Процеси електропереносу у металевому режимі обумовлені провідністю по металевій фазі і визначаються розсіянням електронів провідності на границях зерен, домішках і фононах. Цей режим реалізується вище порогу перколяції металеві фази, коли плівки складаються з металеві матриці з включеннями діелектрика. Електроопір плівки у цьому режимі зростає з підвищенням температури. В діелектричному режимі провідність визначається термічно активованим тунелюванням електронів між розділеними прошарком діелектрику металевими частинками. Цей механізм є типовим для плівок з концентрацією металеві фази нижче порогу перколяції. Електроопір плівки в діелектричному режимі зменшується з ростом температури. В перехідному режимі провідність являє собою суміш двох наведених вище механізмів – металеві провідності у великих металевих кластерах і тунелювання між окремими металевими кластерами, що розділені тонким прошарком діелектрику. В цьому режимі може спостерігатись як додатній, так і від’ємний температурний коефіцієнт опору.

Вважається, що домінуючим механізмом провідності керметних гранульованих плівок для об’ємної частки металеві фази, меншої за поріг перколяції, є тунелювання електронів або дірок. Для генерації носія заряду необхідно, щоб електрон перемістився з однієї нейтрально зарядженої гранули на іншу нейтрально заряджену гранулу, створюючи при цьому пару позитивно і негативно заряджених гранул [1, 2, 8, 9,]. Завдяки тому, що кожна металічна гранула характеризується малою ємністю, такий процес генерації носіїв заряду вимагає ненульові електростатичної енергії  $E_c \sim e^2 / c$ , де  $e$  - заряд електрона, а  $c$  - ємність гранули. Для гранульованих металів електростатичну енергію можна записати у вигляді (1.1)[2]:

$$E_c = (e^2 / d)F(s/d), \quad (1.1)$$

де  $d$  - розмір гранули,  $s$  - відстань між гранулами і  $F$  - функція, вигляд якої залежить від розмірів гранул і упорядкування між ними, а також від взаємодії між парами зарядів. Будемо розрізняти два граничних значення електростатичної енергії  $E_c$  - енергію  $E_c^0$ , необхідну для генерації пари повністю незалежних позитивно і негативно заряджених гранул, і енергію  $E_c^1$ , необхідну для генерації пари найближчих заряджених гранул. Приблизні вирази для енергій  $E_c^0$  і  $E_c^1$  були отримані у роботі[2], де було показано, що  $E_c^1 \approx E_c^0 / 2$ .

Існування енергії  $E_c$  має важливі наслідки для провідності гранульованих металічних систем. Вплив енергії  $E_c$  виявляється як на температурній залежності електропровідності, так і на залежності провідності від прикладеного електричного поля. Для випадку слабкого електричного поля, тобто, коли падіння напруги  $\Delta V$  між найближчими гранулами є меншим за Больцманівський член  $k_B T / e$ , носії заряду термічно активовані. Густина носіїв заряду, яким для генерації необхідна електростатична енергія  $E_c^0$ , пропорційна Больцманівському множнику  $\exp(-E_c^0 / 2k_B T)$ . З пониженням температури кількість генерованих носіїв заряду швидко зменшується, поки при температурі, близькій до абсолютного нуля, практично всі гранули стають електро-нейтральними. При таких низьких температурах генерацію носіїв заряду можна здійснити, прикладаючи сильні електричні поля. В цьому випадку носії заряду генеруються сильним електричним полем кожного разу, коли різниця потенціалів між гранулами стає більшою, ніж  $E_c^1 / e$ . Щоб кількісно оцінити провідність гранульованої системи, необхідно зробити певні припущення, що витікають з структури гранульованої системи. По-перше, існує широкий розподіл енергій  $E_c$  через розподіл розмірів гранул у пливці. Тому параметр  $E_c$  не є дуже зручним для аналізу. Хоча з детального аналізу структурної природи  $E_c$  випливає, що не зважаючи на те, що  $d$ ,  $s$  і  $E_c$  не є постійними для гранульованої системи, їх величини скореговані таким чином, що добуток  $sE_c$  є константою, котра

залежить тільки від об'ємної частки металу  $x$  і діелектричної сталої ізолятора. Те, що  $sE_c$  є константою, може бути аргументовано таким чином.

Завдяки тому, що металеві гранули формуються за рахунок поверхневої дифузії розпилених атомів металу і молекул діелектрика, можна очікувати, що відносна об'ємна частка металу і діелектрика буде сталою при усередненні по об'єму, більшому декількох характеристичних довжин дифузії ( $\sim 10$ нм). Отже, якщо взяти будь-яку область розміром у  $10$ нм і усереднити об'ємну частку металу і діелектрика у ній, можна очікувати, що вона буде однаковою для всіх областей і рівною об'ємній частці масивного зразка. Припущення, що склад плівки постійний на довжині дифузії, призводить до виникнення взаємозв'язку між усередненим розміром гранул і відстані між ними у малих областях (скажімо,  $10$ нм) зразка. Треба очікувати, що великі гранули будуть розташовані далі одна від одної, ніж малі гранули. Якщо вважати, що гранули приблизно однорідні по розмірах всередині малих регіонів зразка (але можуть змінювати розміри при переході від одного регіону до іншого), то розмір гранул  $d$  буде пропорційний відстані між ними  $s$  в даній області і відношення  $s/d$  є постійним для всіх величин і буде залежати тільки від об'ємної частки  $x$ . З рівняння (1.2) і умови  $s/d = \text{const}$  витікає, що  $sE_c = \text{const}$  для заданого значення  $x$ .

Виходячи з умови  $sE_c = \text{const}$ , отримаємо вираз для температурної залежності електроопору гранульованих керметів. Для отримання цього виразу необхідно задати функцію розподілу  $D(s)$ , що характеризує розподіл відстаней між гранулами  $s$ . Оцінка  $D(s)$  може бути зроблена таким чином. Вона має приймати зникаючі по величині значення при наступних граничних умовах:  $s \rightarrow 0$  та  $s \rightarrow \infty$  і  $\int_0^{\infty} D(s) ds = 1$ .

Приймемо такий вигляд для функції  $D(s) = g(s)D_0(s)$ , де  $D_0(s) = (s/s_0)^2 \exp(-s/s_0)$ , а  $s_0$  - найвірогідніше значення величини  $s$ .

Для режиму слабкого електричного поля, коли падіння напруги між найближчими гранулами  $\Delta V$  менше за  $k_B T / e$ , основним механізмом генерації заряду буде термічна активація. Припустимо, що згенерована пара позитивно-негативно заряджених гранул складається з гранул приблизно одного розміру, кожна з яких дає внесок,

рівний приблизно половині енергії  $E_c^0$ . Розглянемо всі гранули з електростатичною енергією  $E_c^0$ . Їх кількість буде пропорційна  $\exp(-E_c^0/2k_B T)$ . Якщо прикласти слабе електричне поле ( $e\Delta V \ll k_B T$ ), заряд буде пересуватись по шляху найвищої рухомості до електродів. Заряд не буде тунелювати на значно меншу гранулу з  $E_c^0 \gg E_c^0$  через нестачу енергії. Тому тунелювання буде відбуватись тільки на гранули з  $E_c^0 \leq E_c^0$ . Але, оскільки менші значення  $E_c^0$  асоціюються з більшими тунельними бар'єрами завдяки правилу  $sE_c^0 = const$ , оптимальний шлях для тунелювання (котрий назвемо перколяційним) буде проходити через гранули, що характеризуються найменшим відхиленням  $E_c^0$  від  $E_c^0$ . Відповідна рухомість носіїв заряду буде пропорційна вірогідності тунелювання  $\exp(-2\kappa s')$ , де  $s' = const/E_c^0$  і  $\kappa = (mU/\hbar^2)^{1/2}$ . Тут  $m$  - маса електрона,  $U$  - висота тунельного бар'єра і  $\hbar$  - постійна Планка. Провідність  $\sigma$  є сумою добутків рухомостей, заряду і густини носіїв заряду по всіх перколяційних шляхах тунелювання і може бути записана у вигляді [2]:

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp(-2\kappa s - (E_c^0/2k_B T)) ds = \int_0^{\infty} \beta(s) \exp(-2\kappa s - (C/2\kappa s k_B T)) ds, \quad (1.2.)$$

де величина  $C = \kappa s E_c^0$  є константою, а  $\beta(s)$  - густина перколяційних шляхів, асоційованих з величиною  $s$ .

Інтеграл у формулі (1.2) містить два члена, що залежать від  $s$  -  $\beta(s)$  і  $\exp(f(s))$ , де  $f(s) = -2\kappa s - (C/2\kappa s k_B T)$ . Слід відмітити, що функція  $f(s)$  є функцією з максимумом по відношенню до  $s$ . Максимальне значення буде спостерігатись при  $s_m = \sqrt{(C/k_B T)}/2\kappa$ . Розкладаючи  $f(s)$  поблизу  $s_m$  отримаємо [12]

$$\begin{aligned} f(s) &\approx f(s_m) + \frac{1}{2} f''(s_m)(s - s_m)^2 + \dots \\ &= -2\sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)} - \sqrt{\left(\frac{k_B T}{C}\right)}(2\kappa s - 2\kappa s_m)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.3)$$

Тепер  $\exp(f(s))$  можна записати [12]:



$$\exp(f(s)) \approx \exp\left(-2\sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right) \exp\left(-4\kappa^2 \sqrt{\left(\frac{k_B T}{C}\right)} \times \left(s - \frac{1}{2\kappa} \sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right)^2\right), \quad (1.4)$$

де перша експонента не залежить від  $s$ , а друга є функцією Гаусса шириною  $\Delta s = \frac{1}{\sqrt{8}} \kappa (C/k_B T)^{1/4}$ . Тому, положення максимуму  $\exp(f(s))$ ,  $s_m = \sqrt{(C/k_B T)}/2\kappa$ , є функцією температури і висота піка зростає з температурою як  $\exp(-2\sqrt{C/k_B T})$ . Розглянемо тепер поведінку добутку  $\beta(s)\exp(f(s))$ . Якщо  $\beta(s)$  є широкою функцією  $s$ , провідність можна апроксимувати, згідно [12], формулою

$$\sigma \propto \beta(s_m) \exp\left[-2\sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right] \int_0^\infty \exp\left[-\sqrt{\left(\frac{k_B T}{C}\right)} \times \left[2\kappa s - \sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right]^2\right] ds \quad (1.5a)$$

або

$$\sigma \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2\kappa} \left(\frac{C}{k_B T}\right)^{1/4} \beta\left[\frac{1}{2\kappa} \sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right] \exp\left[-2\sqrt{\left(\frac{C}{k_B T}\right)}\right]. \quad (1.5b)$$

Тут  $\beta(s)$  було замінено на його значення при  $s = s_m$  і зроблено припущення, що  $C/k_B T \gg 1$ , тому можна провести інтегрування. Таке припущення можна зробити практично для всього температурного інтервалу, в якому проводяться виміри.

З рівняння (1.5б) видно, що основний внесок до температурної залежності провідності визначатиметься членом  $\exp(-2\sqrt{(C/k_B T)})$ . Величина  $\beta(s_m) (\equiv \beta(\sqrt{(C/k_B T)}/2\kappa))$  мусить мати значно слабшу температурну залежність, ніж  $\exp(-4\kappa s_m) (\equiv \exp(-2\sqrt{(C/k_B T)}))$ . Для кількісної оцінки припустимо, що з ростом температури  $s_m$  зменшується на 0.1 нм. Якщо припустити, як у роботі [12], що  $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ , тоді величина  $\exp(-4\kappa s_m)$  зросте приблизно у 50 разів. Оскільки зміна  $\beta(s)$  значно

менша, ніж у 50 разів у інтервалі від  $s$  до  $s + 0.1$  нм, то температурною залежністю, обумовленою  $\beta(\sqrt{(C/k_B T)}/2\kappa)$ , можна знехтувати. В подальшому приймається, що функція  $\beta(s)$  змінюється достатньо повільно і її внеском нехтують.

Для точної оцінки температурної залежності електроопору необхідно знати вираз для  $\beta(s)$ . Невизначеність у заданні температурної залежності передекспоненціального виразу буде вносити певну похибку у визначення константи  $C$ . Однак, якщо приймати умови, описані вище, то можна знехтувати цією температурною залежністю і вираз для електроопору записати у вигляді [12]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-2\sqrt{(C/k_B T)}\right], \quad (1.6)$$

де  $\sigma_0$  - деяка константа, що не залежить від температури.

Цей вираз зручно використовувати для аналізу експериментальних даних у вигляді рівняння [1.7]:

$$\ln \rho = 2(C/k_B)^{1/2} T^{-1/2} + const. \quad (1.7)$$

Основний внесок у провідність при високих температурах дає тунелювання між малими гранулами (великі значення  $E_c^0$ ), розділеними тонкими тунельними бар'єрами (малі  $s$ ), а при низьких температурах - тунелювання між великими гранулами (малі значення  $E_c^0$ ), розділеними широкими тунельними бар'єрами (великі  $s$ ) [15]. Однак, запропонована модель є дуже спрощеною і не приймає до уваги тунелювання між частинками неоднакового розміру. Але, не дивлячись на це, вона цілком придатна для опису провідності гранульованих керметних плівок, яка спостерігається експериментально.

Внашому випадку для плівок  $(Co_{50}Fe_{50})_x(Al_2O_3)_{1-x}$  розглянута вище модель дуже добре описувала залежність електроопору від температури для об'ємної частки  $x < 0.16$  (Рис. 1.1(a)) [16, 24].

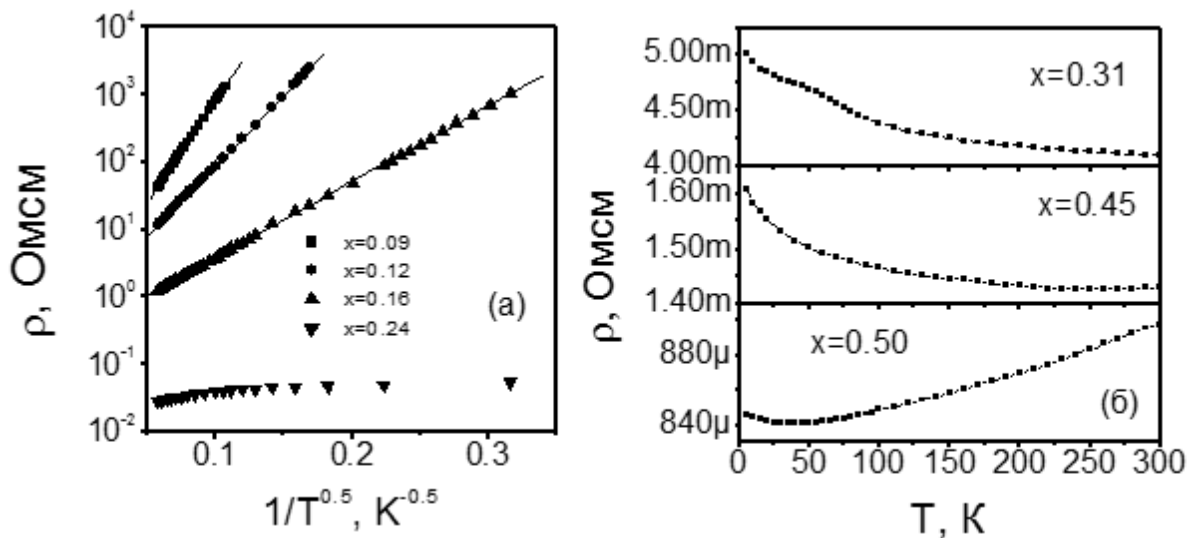


Рис. 1.1. Залежності електроопору ( $\rho$ ) від температури ( $T$ ) а) для плівок  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  з різною об'ємною часткою металевої фази ( $x$ ). Прямі лінії відповідають підгонці експериментальних даних по формулі (1.7).б) Активаційна енергія тунелювання ( $C$ ) складає 0.104; 0.05 і 0.015 eV для  $x=0.09$ ; 0.12 і 0.16, відповідно. Адаптовано з [16]

При цьому, як і передбачено теорією, активаційна енергія зменшується з ростом об'ємної частки металевої фази. Це пов'язано з збільшенням розмірів частинок у плівках та їх кількості і зменшенням відстаней між ними.

Для плівок складу  $x > 0.16$  провідність в деякому інтервалі концентрацій все ще залишається активаційною, але температурні залежності електроопору вже не вдається описати наведеним вище рівнянням. В даному випадку, очевидно, має місце змішана провідність. В плівках вже існує перколяційний кластер, але одночасно ще є велика кількість металевих частинок, які не входять до його складу. Відстані між цими частинками будуть малі і вірогідним є тунелювання між ними. Крім того, в даній області опір діелектричної фази теж повинен бути малим через легування домішками. Як результат, провідність буде мати змішані характеристики. Від'ємний температурний коефіцієнт опору свідчить про неметалічний характер провідності типу напівпровідникової або провідності в аморфних матеріалах [15, 16, ].

Температурний коефіцієнт опору при кімнатній температурі стає додатнім для плівок складу  $x > 0.35$ , проте залишається від'ємним при низьких температурах. Додатній температурний коефіцієнт опору з'являється для температур, вищих за 270

К для плівок складу  $x > 0.45$ , а металева провідність в широкому діапазоні температур спостерігалась тільки для плівок складу  $x > 0.50$  (Рис. 1.1 (б)). Мінімум на температурній залежності електроопору для цих плівок є характерним для неупорядкованих металевих сплавів. Він пов'язаний з ефектами локалізації, що виникають у неупорядкованих металічних системах [26].

Варто зауважити, що поріг перколяції у гранульованих керметних плівках не слід плутати з областю, де відбувається зміна типу провідності з активаційної (діелектричної) на металеву. В області концентрацій, близьких до порогу перколяції, провідність являє собою суміш двох механізмів – металевої провідності у великих металевих кластерах і тунелювання між окремими металевими кластерами, що розділені тонким прошарком діелектрику. В цьому режимі може спостерігатись як додатній, так і від'ємний температурний коефіцієнт опору (ТКО).

Умова ТКО=0 виконується для таких об'ємних часток металевої фази і при таких температурах, коли внески від металевої провідності кластерів і тунелювання зрівнюються [16, 21, 23, 25]. В неупорядкованих нанорозмірних керметах об'ємна частка металевої фази, при якій відбувається зміна знаку ТКО, не обов'язково буде співпадати з порогом перколяції. Хоча для систем з великим розміром гранул ця різниця буде невеликою.

Наприклад, у роботі [27] для плівок  $\text{Co}_x\text{-(Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , напилених за допомогою електронно-променевого випаровування, поріг перколяції було визначено з залежності електроопору від об'ємної частки металевої фази  $x_c \sim 0.25$ , тоді як температурний коефіцієнт опору при кімнатній температурі міняв знак при  $x \sim 0.7$ . В іншому випадку, для плівок на основі оксиду кремнію, виготовлених магнетронним розпиленням [1, 11, 14, 19], зміна знаку температурного коефіцієнту опору при кімнатній температурі і різке зменшення електроопору відбувалися одночасно в вузькій області об'ємної частки металевої фази  $0.4 < x < 0.65$ .

Цей факт вказує на важливу роль мікроструктури, типу діелектричної матриці і способу напилення на транспортні властивості плівок. Використовуючи діелектричну матрицю  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і електронно-променеве випаровування, вдається отримувати керметні плівки з розмірами металевих гранул 2-3 нм у діаметрі [15 – 18], тоді як плівки з матрицею  $\text{SiO}_2$ , напилені магнетронним розпиленням, характеризуються

більшими розмірами металевих гранул – до 4-5 нм [1, 5, 13 - 15]. Однак у обох випадках температурний коефіцієнт опору змінює знак при кімнатній температурі при значеннях електроопору  $\rho \sim 10^{-2} - 10^{-3}$  Ом·см, що відповідає мінімуму провідності металеві фази [14]. У досліджених нами плівках зміна знаку температурного коефіцієнту опору відбувалась при дещо менших значеннях  $x$ , ніж у роботі [12], але в тій же області електроопорів (Рис. 1.2).

Таким чином, встановлено, що плівки  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  є представниками магнітних гранульованих керметів. Їх провідність критичним чином залежить від вмісту (об'ємної частки) металеві фази. Показано, що поріг перколяції для цих плівок складає  $x_c \sim 0.17$  і це добре узгоджується з величиною для тривимірних неупорядкованих перколяційних систем.

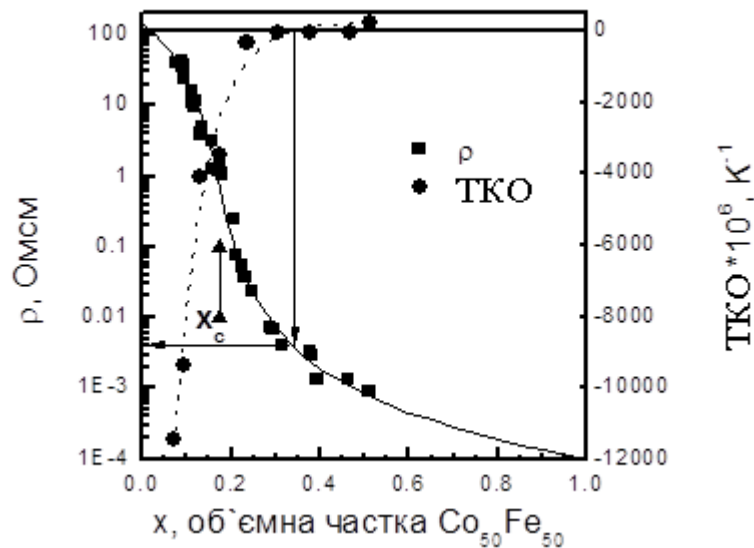


Рис. 1.2. Залежності електроопору ( $\rho$ ) і температурного коефіцієнту опору (TKO) плівок  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  від об'ємної частки ( $x$ )  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ . Адаптовано з [12]

Показник ступеня у перколяційній функції  $t=2.31$  є дещо вищим від універсального значення, але знаходиться у межах, передбачених теорією тунельної перколяції. Аналіз температурних вимірів електроопору підтвердив розрахунки, проведені за допомогою узагальненого рівняння ефективного середовища. Для об'ємних часток металеві фази  $x < x_c$  спостерігали тунельний механізм електроопору, що характеризується залежністю  $\ln \rho \sim 2(C/k_B)^{1/2} T^{-1/2}$ . Вище порогу

перколяції має місце змішана провідність, характер якої визначався як провідністю по перколяційному кластеру, так і тунелюванням між окремими кластерами металу, котрі не ввійшли до складу перколяційного кластеру. Для великих  $x$  встановлено металеву провідність, що визначалась провідністю по невпорядкованій металевій матриці.

Охарактеризувавши таким чином структуру, електропровідність, магнітні стани плівок і визначивши поріг перколяції. Перейдемо тепер до Визначення перколяції.

## 1.2 Визначення порогу перколяції гранульованих плівок

Фізичні властивості керметних гранульованих плівок критичним чином залежать від співвідношення об'ємних часток компонентів, що входять до їх складу. Це особливо проявляється на залежності електроопору від об'ємної частки компонентів. Критична поведінка цієї залежності пов'язана з відмінністю механізмів провідності і величини електроопору металеві і діелектричної фаз. Для опису залежності електроопору від об'ємної частки металеві фази застосовують перколяційну модель або моделі ефективного середовища. Кожна з цих моделей має свої переваги і недоліки, які будуть розглянуті нижче.

При моделюванні залежності провідності гранульованої системи за допомогою перколяційної моделі вважають, що простір є заповненим твердими щільно упакованими сферами однакового розміру, а самі сфери знаходяться у "вузлах" деякої ґратки. При цьому, рівняння перколяційної моделі зводяться, згідно [5], до вигляду:

$$\sigma_m = \sigma_h (1 - f / f_c)^t, \quad (1.8)$$

Або

$$\rho_m = \rho_h (1 - \phi / \phi_c)^t, \quad (1.9)$$

де  $\sigma_m$  і  $\rho_m$  - провідність і опір середовища, відповідно,  $\sigma_h$  і  $\rho_h$  - провідність металеві та опір діелектричної фази, відповідно,  $f$  і  $f_c$  - об'ємна і критична об'ємна частка діелектричної фази,  $\phi$  і  $\phi_c$  - об'ємна і критична об'ємна частка металеві фази,

$t$  - показник ступеня. Як показали теоретичні розрахунки і неодноразове експериментальне моделювання, для більшості тривимірних систем  $\phi_c \approx 0.16$ , а  $1.65 < t < 2.0$  [5 – 7].

Однак, при використанні перколяційної моделі виникає проблема, пов'язана з тим, що у реальних системах  $\sigma_l \neq 0$  ( $\rho_l \neq 0$ ), де  $\sigma_l$  і  $\rho_l$  - провідність діелектричної та опір металеві фаз. Для більшості реальних систем виконується умова  $\sigma_h \gg \sigma_l$  ( $\rho_h \gg \rho_l$ ) і перколяційні рівняння (2.7), чи (2.8) можуть бути використані для опису провідності (опору) цих систем як функції об'ємних часток компонентів, що входять до їх складу. Крім того, існують обмеження у застосуванні цієї моделі, пов'язані з необхідністю апроксимувати хід залежності в області поблизу порогу протікання [6]. Тому для опису провідності гетерогенних систем, у яких  $\sigma_h$  і  $\sigma_l$  мають кінцеві значення, часто застосовують не перколяційну модель, яка дає розрив на залежності  $\sigma(\phi)$  при  $\phi = \phi_c$ , а одну з моделей, що базуються на теорії ефективного середовища.

Теорія ефективного середовища розглядає гетерогенну систему як суміш, яка складається з частинок двох (або більшої кількості) типів, що певним чином заповнюють простір. При цьому вважають, що розмір частинки значно менший за розмір середовища і кожна окрема частинка оточена середовищем, яке характеризується усередненою провідністю (опором). Спосіб усереднення властивостей середовища та вигляд функції провідності залежить від деталей моделі і пов'язується з формою частинок та структурою гетерогенної системи. Найчастіше розглядають двокомпонентне середовище, частинки якого мають форму кульок або еліпсоїдів. В загальному випадку для опису провідності таких систем застосовують метод конструювання функцій. При цьому автори [20, 22] використовують вираз:

$$\sum_i f_i \frac{g_i - g_m}{g_i + A g_m} = 0, \quad (1.10)$$

де  $f_i$  - об'ємна частка  $i$ -го компоненту,  $g_m$  і  $g_i$  - функція провідності ефективного середовища та  $i$ -го компоненту, відповідно,  $A$  - деяка функція, що

залежить від структури системи. Конкретний вигляд функцій  $g_m$ ,  $g_i$  та  $A$  визначається деталями моделі.

Слід відмітити, що формула (1.10) має точний розв'язок відносно  $g_m$  лише для двокомпонентних систем [10]. Оскільки формули, створені на основі (1.10), не виведені математично, а синтезовані, вони виконуються точно тільки для обмеженої кількості систем. В усіх інших випадках їх слід розглядати тільки як феноменологічні і такі, що якісно описують провідність гетерогенних систем. Іншим недоліком є те, що теорія ефективного середовища погано працює, якщо провідність компонентів системи різниться більше, ніж на два порядки. Однак, привабливою є їх замкненість і те, що вони дозволяють описати залежність провідності в усьому діапазоні зміни  $f$  або  $\phi$  без застосування інтерполяційних виразів.

У роботі [10] був запропонований вираз, котрий дозволяє зв'язати перколяційну модель з теорією ефективного середовища. Цей вираз дістав назву узагальненої моделі ефективного середовища, а саме:

$$f \frac{\sigma_l^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_l^{1/t} + A \sigma_m^{1/t}} + (1-f) \frac{\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_h^{1/t} + A \sigma_m^{1/t}} = 0, \quad (1.11)$$

де  $A = f_c / (1 - f_c)$ .

Рівняння (1.11) може бути переписане у вигляді [10]:

$$(1-\phi) \frac{\rho_m^{1/t} - \rho_h^{1/t}}{\rho_m^{1/t} + A \rho_h^{1/t}} + \phi \frac{\rho_m^{1/t} - \rho_l^{1/t}}{\rho_m^{1/t} + A \rho_l^{1/t}} = 0, \quad (1.12)$$

де  $\rho_m = 1/\sigma_m$ ,  $\rho_l = 1/\sigma_h$ ,  $\rho_h = 1/\sigma_l$ ,  $\phi = 1 - f$  і  $A = (1 - \phi_c) / \phi_c$ .

Нескладно показати, що при  $\sigma_l = 0$  або  $\rho_l = 0$  рівняння (1.11) і (1.12) зводяться до (1.13), чи (1.14) у запису відносно провідностей і опорів, відповідно [8]. Вони можуть розглядатися як вирази, що зв'язують рівняння перколяційної моделі в області поблизу  $f_c(\phi_c)$ .



Відомо[8], що показник ступеня  $t$  залежить від форми частинок різних фаз у ґратці. Якщо частинки металу та діелектрику відрізняються за формою, то величина  $t$  по обидві сторони перколяційного переходу повинна бути різною. Але аналіз великої кількості експериментальних даних показав [3,4,10], що  $t$  можна вважати однаковим для всього діапазону зміни  $f(\phi)$ , оскільки в реальних системах поблизу порогу перколяції важко визначити, яка фаза відіграє роль матричної, а яка - дисперсної.

При підгонці експериментальних даних для систем з  $\sigma_l \neq 0$  ( $\rho_h \neq 0$ ) можна довільно вибирати підгоночну формулу (2.10), чи (2.11) і використовувати будь-який параметр ( $f$  чи  $\phi$ ), виходячи з деталей та умов експерименту. Причому, параметри  $f_c(\phi_c)$  та  $t$  на етапі підгонки розглядаються як незалежні, що дозволяється робити для залежностей перколяційного типу поблизу порогу протікання [8].

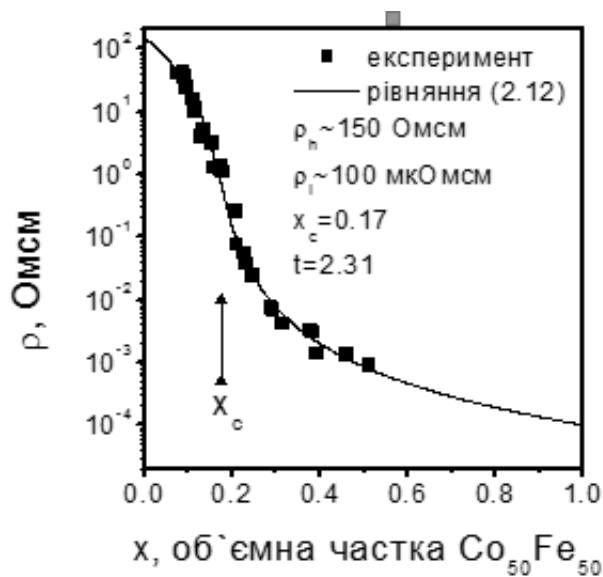


Рис. 1.3. Залежність електроопору плівок  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  від об'ємної частки ( $x$ ) сплаву  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ . Адаптовано з[16]

Нами рівняння (1.12) було переписано у вигляді:

$$(1-x) \frac{\rho_m^{1/t} - \rho_h^{1/t}}{\rho_m^{1/t} + A\rho_h^{1/t}} + x \frac{\rho_m^{1/t} - \rho_l^{1/t}}{\rho_m^{1/t} + A\rho_l^{1/t}} = 0, \quad (1.13)$$

де  $\rho_h$ ,  $\rho_l$ ,  $\rho_m$  - електроопір діелектричної фази, металевої фази і плівки в цілому, відповідно;  $x$  - об'ємна частка металевої фази;  $t$  - показник ступеня;  $A = (1 - x_c) / x_c$ , де  $x_c$  - об'ємна частка металевої фази, що відповідає порогу перколяції [15, 16].

Результати підгонки експериментальних даних за формулою (14) приведено на Рис. 1.3

Перколяційні параметри визначено як  $x_c \sim 0.17$  і  $t \sim 2.3$ , параметри електропровідності  $\rho_l$  і  $\rho_h$  оцінено як  $\sim 100$  мкОм·см і  $\sim 150$  Ом·см, відповідно [15, 16, 24]. Величина  $\rho_l$  виявилася приблизно в два рази більшою, ніж електроопір полікристалічної плівки-свідка сплаву кобальт-залізо, що була напилена в тих же умовах для калібрування швидкості осадження плівки. Підвищене значення  $\rho_l$  можна пояснити тим, що в керметній плівці металева фаза знаходиться у нанокристалічному стані, що призводить до підвищеного впливу розсіяння електронів провідності на дефектах і границях зерен [28]. Низькі значення  $\rho_h$ , порівняно з значеннями електроопору масивного  $Al_2O_3$ , пов'язані з неупорядкованим аморфним станом оксиду, а також легуванням його атомами заліза і кобальта в процесі напилення. Ефекти легування були описані у роботах [28] і експериментально підтверджені для нашого дослідження аналізом даних магнітних вимірів.

Проведемо аналіз отриманих перколяційних параметрів. Раніше експериментально і теоретично було показано [28], що перколяційні параметри чутливі до топології провідної фази – розмірності системи, розподілу розмірів частинок, тенденції до формування специфічних структур (шаруватих або системи колон) і т.і. В суцільних гранульованих композитах з розподілом розмірів частинок дані параметри стають не універсальними і можуть змінюватися в широкому діапазоні. Їх необхідно визначати для кожного конкретного випадку перколяційної структури.

Величину  $\phi_c \approx 0.16$ , одержану для випадку заповнення простору твердими щільно упакованими сферами одного розміру, вважають характерною і для реальних суцільних середовищ [29]. Але її не слід розглядати як універсальну, оскільки реальні системи можуть характеризуватись розподілом частинок по розмірах і особливостями, пов'язаними з геометрією і топологією частинок. Експериментальні

дані показують, що у реальних тривимірних системах величина  $\phi_c$  може змінюватися у широкому діапазоні значень - від 0,003 [28] до 0,5 [29]. Значення  $\phi_c$ , більші за 0.16, пов'язують з неідеальним контактом між провідними частинками. При теоретичних розрахунках задачі "вузлів" вважається, що всі "зв'язки" між "вузлами" цілі і контакт є ідеальним. Аналогічно, для задачі "зв'язків" приймається, що зайнятими є всі "вузли" і відсутні дефекти в упаковці. В реальних суцільних системах має місце так звана "змішана" перколяція, для якої чиста задача "вузлів" та чиста задача "зв'язків" є граничними наближеннями. Значення  $\phi_c \sim 0.16$  досягається лише у випадку "ідеального" контакту між частинками низькоомної металічної фази. Якщо ж контакт "неідеальний" (наприклад, коли на поверхні металевих частинок наявні оксиди, або присутні пори), то для утворення перколяційного нескінченного кластеру необхідна більша кількість низькоомної фази, а отже,  $\phi_c$  буде набувати більших значень [8].

З іншого боку, значення  $\phi_c < 0.16$  спостерігали у системах, де частинки металевої та діелектричної фази мають різні форми та розміри. Так, для сферичних графітових частинок, занурених у полімерну матрицю у вигляді порошку, були одержані значення  $\phi_c \sim 0.15$ , в той час як для витягнутих волокон з відношенням діаметр/довжина  $\sim 0,01$  це значення становило всього 0,003. У згаданій роботі зменшення  $\phi_c$  пояснювалось топологічними міркуваннями. Відомо, що площа поверхні витягнутої частинки (циліндра) більша за площу поверхні сфери такого ж об'єму. Таким чином, у випадку витягнутих частинок вірогідність контакту між ними буде більша, ніж у сфер того ж об'єму. При безладному розташуванні витягнутих частинок ця вірогідність збільшується. Отже, в системах, складених з витягнутих безладно розташованих частинок, перколяційний перехід буде відбуватися при менших значеннях  $\phi_c$ .

Аналогічне зменшення  $\phi_c$  мало місце, коли розміри частинок металевої фази були значно менші за розміри частинок діелектрику. Так, для дрібного порошку Ni, зануреного в полімерну матрицю, при співвідношенні радіуса частинок полімеру ( $r_p$ ) до радіуса частинок металу ( $r_m$ )  $r_p / r_m = 30:1$ , перколяційний перехід відбувався при  $\phi_c = 0.06$  [20]. В цьому випадку частинки металевої фази покривають тонким шаром

частинки діелектрику. Там же було розраховано значення  $\phi_c$  для конкретних відношень  $r_p/r_m$ , припускаючи, що при  $\phi_c$  кожна діелектрична частинка полімеру повністю покрита моношаром провідних металевих частинок. Але такий розрахунок дає завищені, порівняно з експериментом, результати. В роботі [20] показано, що для формування перколяційного шляху частинки металевої фази не повинні обов'язково повністю покривати частинки діелектрику. Двомірний сітка провідності може сформуватися вже при значенні  $\phi_c$  приблизно в 2 рази меншому, ніж розраховане по моделі для повністю покритих моношаром металу діелектричних частинок. Там же було показано, що дрібні частинки металевої фази не тільки покривають поверхню діелектричних частинок, а й збираються в міжзеренних порах, що призводить до збільшення  $\phi_c$ . Але навіть з урахуванням цього факту теоретично розраховане мінімальне значення  $\phi_c$  складає всього 0.03.

Діапазон величини  $1.65 < t < 2.0$  є характерним, але не універсальним для реальних суцільних провідних систем. Однак, в деяких випадках спостерігались значення  $t > 3$ . У роботі [21] показано, що якщо високоомні зв'язки ( $g$ ) в перколяційній резисторній сітці мають функцію розподілу  $h(g)$ , що характеризується виразом  $h(g) \sim g^{-\alpha}$ , показник ступеню  $t$  буде задаватись рівнянням  $t = t_{un} + \alpha/(1 - \alpha)$  для  $0 < \alpha < 1$  і  $t = t_{un}$  для  $\alpha < 0$ , де  $t_{un}$  – прийняте універсальне значення. Відмітимо, що ця модель не допускає появи значення показника ступеню, меншого за універсальне.

Першою моделлю, що запропонувала розподіл контактів, відмінний від  $g^{-\alpha}$ , і призводила до появи неуніверсальних значень показника  $t$  в суцільних провідних середовищах, була модель “Швейцарського сиру” [22 – 24]. В цій моделі вузькі провідні перешийки сполучали між собою більші області провідного матеріалу і визначали характер провідності системи. Експериментально ця модель досліджувалась у роботі [25] для системи скляних сфер різного розміру, занурених у індій, і отримано значення  $t = 3.1$ .

У роботі [26] була запропонована обернена до “Швейцарського сиру” модель, у якій провідність між сусідніми частинками відбувалась за рахунок тунелювання. При цьому величина  $t$  визначалась як  $t = t_{un} + (a/l)(1 - l/a)$ , де  $a$  – середня найкоротша

відстань між двома частинками, що належать різним кластерам,  $l$  – характеристична довжина тунелювання. Рівняння передбачає значне збільшення  $t$  для великих значень  $a/l$ . Однак, великі значення  $a/l$  будуть призводити до значного збільшення опору системи. Ця модель була перевірена на системі вуглецевих частинок, занурених у полімерну матрицю. Додаткові експериментальні підтвердження появи великих значень  $t$  у керметних гранульованих системах, у яких провідність визначається тунелюванням, були приведені у роботах [17, 18].

Появу великих значень  $t$  пояснює також модель “зв’язків-точок-кульок” [29]. Вона досить достовірно описує картину “спінового хребта” у провідній сітці і дозволяє розрахувати значення критичних параметрів.

Значно більші значення  $t$  отримано також у випадках, коли частинки провідної фази мали витягнуту форму [8, 13]. Однозначного взаємозв’язку між  $\phi_c$  і  $t$  для частинок різних форм і розмірів не встановлено. Однак, у роботі [16] було запропоновано розглядати  $t$  як функцію  $\phi_c$  (або  $f_c$ ). Причому,  $t = m_\phi \phi_c$ , або  $t = m_f f_c$ , де  $m_\phi$  і  $m_f$  - параметри, пов’язані з формою частинок, способом їх укладки та розмірністю системи. Величина цих параметрів була оцінена для кількох граничних випадків і з’ясувалось, що величина  $t$  збільшується, а  $\phi_c(f_c)$  зменшується (росте) при переході до дрібних, витягнутих або пласких частинок низькоомної фази [12, 16].

Отримане нами у роботі [16] значення  $x_c \sim 0.17$  добре корелює з теоретичним значенням порогу перколяції для тримірної неупорядкованої системи сферичних частинок. Свідченням того, що дані плівки можна розглядати саме як тривимірне середовище служить той факт, що характерні розміри частинок складають лише декілька нанометрів, а загальна товщина плівки сягає 400 нм. Значення  $t = 2.31$  трохи більше за універсальне значення, але тим не менше знаходиться у діапазоні, котрий передбачається моделлю тунельної перколяції. Так само зменшення  $x_c$  і збільшення  $t$  може бути пояснене з урахуванням широкого розподілу розмірів частинок. Для підтвердження тунельного характеру провідності даної системи необхідно дослідити температурну залежність електроопору.

### 1.3 Застосування плівкових композитних матеріалів у приладобудуванні

Область застосування композитних матеріалів постійно розширюється. Структури із композитів використовуються в блоках керування машин, літальних апаратів, водних і наземних транспортних засобів, протезів,. Важливе місце займають вони серед конструкційних матеріалів нових видів техніки. Поступове витіснення композитами класичних конструкційних матеріалів для виготовлення механізмів керування (металевих сплавів і звичайних видів кераміки) обумовлено поєднанням в них цілого ряду практично важливих якостей. хімічна і корозійна стійкість, а також широкий спектр електрофізичних і теплових властивостей полімерних композитів і висока технологічність композитів при застосуванні їх в малогабаритних виробках різних геометричних форм. За допомогою всіх цих показників композиційні матеріали успішно конкурують з класичними конструкційними матеріалами

На даний момент композити - це основа багатьох сучасних проектів в області розробки та розвитку пристроїв з мінімально помітним дією. Одним з яскравих прикладів є безпілотні літальні апарати в конструкції яких вельми активно стали використовуватися композитні матеріали в їх конструкції, результатом чого стала можливість їх виявлення тільки з близької відстані

Також композитні матеріали широко використовуються в виготовленні медичних протезів та виготовленні штучних імплантів

Серед нових матеріалів особливе місце займають композитні матеріали, що володіють цілим рядом різних властивостей раціональне поєднання яких надає змогу отримувати оптимальні конструкції, надають можливості комбінації матеріалів які проявляють нові властивості, дозволяють керувати поглинанням і відбиттям електро-магнітної хвилі і тому привертають до себе велику увагу, так як знаходять широке застосування у вимірювальній та контрольній техніці, техніці зв'язку та радіолокації, медицині.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ

На основі літературного огляду результатів вивчення фізичних властивостей магнітних гетероструктур визначено напрями наших досліджень – встановлення взаємного зв'язку електрофізичних, магніторезистивних та магнітних властивостей в умовах прояву дії розмірних та концентраційних ефектів з особливостями структурно-фазового стану і дифузійними процесами у багатошарових системах на основі феромагнітних та немагнітних шарів та структурно-несуцільних та гранульованих структур «метал-діелектрик» на основі Fe та SiO.

### 2.1 Отримання шаруватих структур феромагнетик метал-діелектрик

Для отримання багатошарових зразків нами був застосований метод почергової вакуумної роздільної конденсації компонент, що дозволяє отримувати безпосередньо на підкладці багатошарові структури з різними товщинами шарів.

Для реалізації цього методу використовувалась промислова вакуумна установка ВУП-5М виробництва Сумського ВАТ «Selmi» [25], модернізована для вирішення наших завдань використовувалися метали, чистота яких складала не менше, ніж 99,98%.. Тиск залишкової атмосфери у вакуумній камері в процесі отримання зразків складав  $10^{-4}$  Па.

Плівка Fe отримувалася методом електронно-променевого випарування з використанням електронної дводіодної гармати з модернізованим блоком живлення. Така гармата складається з катодних і анодних вузлів, що механічно скріплені пластинами-ізоляторами із кераміки. Товщини шарів контролювалися методом *in situ* кварцового резонатора (точність близько 10 %), було використано промисловий резонатор типу РГ08 з частотою 10 МГц, генератор електричних коливань.

Також можливий метод вимірювання товщини зразка за допомогою мікроінтерферометра МП-4, в цьому приладі в якості джерела світла використовується мініатюрний напівпровідниковий лазер ( $\lambda = 647$  нм).

Інтерференційну картину можна спостерігати візуально та на екрані комп'ютера за допомогою цифрової фотокамери. Це надає нам змогу зменшити похибку

вимірювання товщини. Похибка вимірювань таких товщин буде коливатися в межах від 10 до 15%. Властивості та формування структури тонких плівок, що отримують методом вакуумного випарування, значним чином залежать від умов конденсації: температура підкладки, матеріал та його чистота, швидкість конденсації речовини, ступінь вакууму та ін.

В процесі виконання роботи проведено дослідження впливу таких параметрів, як швидкість конденсації ( $\omega$ ), тиск та склад газів залишкової атмосфери ( $P$ ), температура підкладки ( $T_n$ ) на фазовий склад а також електропровідність плівок. В результаті чого ми прийшли до такого висновку, що чистіші плівки отримують при збільшенні швидкості їх конденсації (коли  $P = \text{const}$ ) а також при зменшенні тиску газів залишкової атмосфери (при  $\omega = \text{const}$ ) та використанні якомога чистіших матеріалів.

На основі отриманих даних було вирішено використати наступна технологію. Надтонку плівку феромагнітного металу ( $d \leq 5$  нм) одержувались шляхом термічного випарування матеріалу з тримача на підкладку із ситалу. Через необхідність отримання досить тонкої плівки для контролювання товщини використовувався кварцовий резонатор. Принци роботи резонатора будується на зміні частоти коливання при зміні товщини напilenня зразка. Для збільшенні товщини, збільшується частота коливання та навпаки. Також для визначення товщини було застосовувався і розрахунковий метод. Даний метод можна пояснити із схеми яка наведена на рис 4:

Для отримання гранульовані плівки «метал-діелектрик» застосовується метод почергово - роздільної конденсації компонентів, такий метод дозволяє отримати на підкладці плівковий сплав будь-якого складу.

Одночасну конденсацію двох компонент може призвести до утворення атомних крапель в об'ємі діелектрика, що може призвести до протікання сторонніх процесів (вміст таких атомів може досягати 10 % від загальної маси феромагнетика). Також метод почергової конденсації компонент дозволить нанести необхідну кількість шарів в структурі.



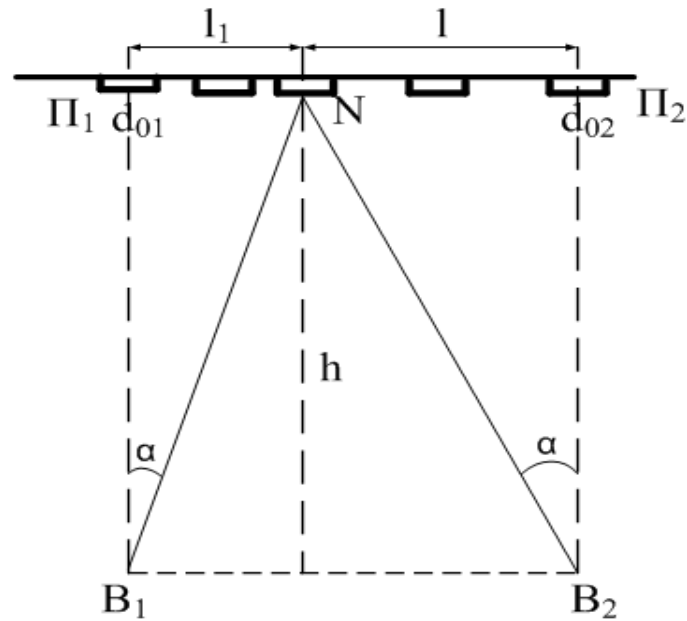


Рис.2.1. Геометрія системи «підкладка-випарник» для розрахунку товщини шарів.  $E_1, E_2$  – екрани,  $B_1, B_2$  – випарники,  $\Pi_1, \Pi_2$  – скляні пластини,  $l_1, l_2$  – відстань від середини пластини до точки N,  $h$  – відстань від підкладки до площини випарника. Адаптовано з [25]

Для розрахунку геометрії системи товщину в точці N можна розрахувати за співвідношенням (15 і 16):

$$d_1 = d_{01} \left[ 1 + \left( \frac{l_1}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (2.1)$$

$$d_2 = d_{02} \left[ 1 + \left( \frac{l_2}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

де  $d_0$  – товщина плівки в точці, що знаходиться над випарником

Конденсація плівкових зразків відбувається у зовнішньому магнітному полі з напруженістю  $B=10\text{мТл}$ , що створюється постійними магнітами, така дія дозволяла сформувати вісь легкої намагніченості в площині плівки.

Для проведення мікроскопічних досліджень отриманої системи вирішено скористатися просвічуючим електронним мікроскопом ПЕМ-125К. Для розрахунку дифракційної картин.

## 2.2 Методи дослідження електропровідності

Для дослідження електричного опору плівка конденсувалася на поліровану пластину із попередньо нанесеними при  $T = 600$  К контактними майданчиками. Пластина закріплювалася на підкладкотримачі і мала з ним тепловий контакт. Для забезпечення адгезії контактного майданчика з поверхнею скла на неї спочатку першим шаром наносився шар товщиною  $Fe \cong 5-10$  нм, а другим (для забезпечення високої електропровідності) – шар SiO товщиною  $d = (1-5)$  нм.

Для досягнення постійності розмірів одержуваних плівкових зразків у всіх експериментах, їх геометричні розміри (довжина  $b$ , ширина  $a$ ) задавалися отворами, виготовленими з досить високою точністю в масках з ніхромової фольги.

При цьому на дотичну з підкладкою поверхню маски, в якості ізолятора, попередньо був нанесений тонкий шар діелектрика ( $SiO_2$ ). Маска жорстко закріплювалася на підкладкотримачі і щільно прилягала до підкладки. [1,2]

Електричний опір зразків вимірювався за допомогою універсального цифрового вольтметра В7-23 з точністю 0,01 Ом (для плівок з опором більше 100 Ом – 0,1 Ом). Оскільки опір тонкоплівкових зразків у значній мірі залежить від товщини сконденсованих шарів, тому вимірювання опору під час конденсації шарів плівкової системи, додатково дозволяло контролювати їх товщини за відомою залежністю  $R(d)$ .

Питомий електричний опір плівки  $\rho$  отримувався розрахунковим шляхом, знаючи розміри  $a$  і  $b$ , товщину плівки  $d$  та її електричний опір  $R$  згідно співвідношення  $\rho = Rdab^{-1}$ . Похибка при розрахунку величини питомого опору визначалася в основному похибкою вимірювання товщини плівки і складала 10 – 15% при  $d < 50$  нм і 5 – 10% при  $d > 50$  нм.

## РОЗДІЛ ЗЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР «ФЕРОМАГНІТНИЙ МЕТАЛ - ДІЕЛЕКТРИК»

### 3.1 Електропровідність багатобар'ятових структур [Fe/SiO]<sub>5</sub>

Значний прикладний потенціал нанорозмірних структур, а також фундаментальні проблеми електричних явищ у наночастинках [40, 41] стимулюють подальші дослідження їх властивостей. Так, було виявлено значну зміну магнітних параметрів тонких плівок Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> у діапазоні товщин від 5 до 12 нм, що зумовлено переходом 3D–2D. У тонких металевих шарах Nb, Ni, Cu та ін. спостерігалися осциляції діелектричної проникності, провідності та інших параметрів шарів, пов'язані квантово-розмірними ефектами [37 – 39].

Особливий інтерес викликають структури, які складаються з систем магнітних наноострівців. Такі системи мають ряд унікальних електричних, магнітних і магнітооптичних властивостей, а багатобар'ятові системи з магнітних наноострівців («острівцеві магнітні надґратки») здатні реагувати на слабкі магнітні поля за кімнатної температури. Фізичні механізми, відповідальні за незвичайні властивості наноострівцевих систем складні і вимагають ґрунтовних досліджень. Так, важливим постає питання про перколяційний перехід, тобто перехід плівок від острівцевої до суцільної структури. Для металевих зразків цей перехід стає особливо важливим, оскільки при переході змінюється характер їх провідності, оптичні та магнітні властивості.

У даному розділі наведені результати експериментальних досліджень електропровідності багатобар'ятових структур [Fe/SiO]<sub>5</sub>.

Відомо, що електропровідність металевих плівок визначається не лише їх складом, а й структурою (стадією конденсації) [30 – 32, 33, 34]. При цьому острівцеві (гранульовані) плівки мають своєрідні електрофізичні властивості, що суттєво відрізняються як від властивостей масивних металевих зразків, так і суцільних плівок [35, 36]. Їх питомий електроопір на декілька порядків більший за опір суцільних плівок, а термічний коефіцієнт опору може бути від'ємним. При цьому спостерігається експоненціальна залежність електроопору від температури, що свідчить про

активаційний механізм електропровідності.

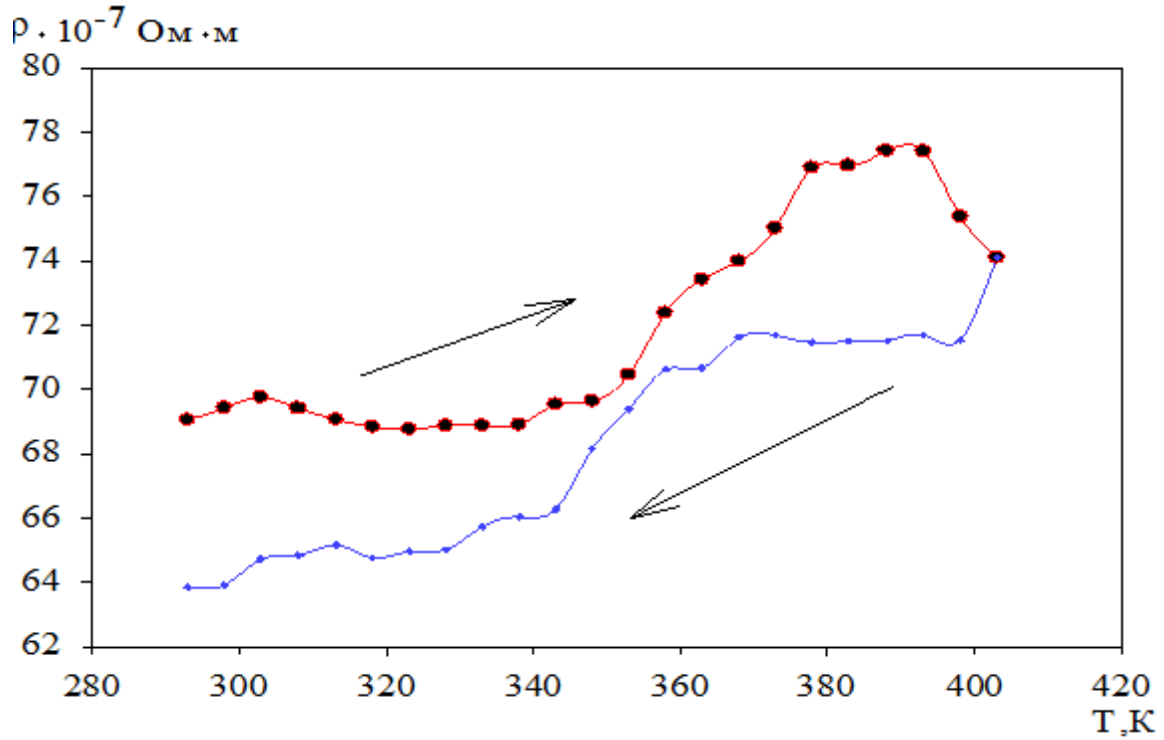
Розглянемо спочатку особливості залежності електричного опору від температури багатошарових структур на основі Fe та SiO. Для свіжосконденсованих багатошарових плівок  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  з товщинами шарів Fe ( $d_{\text{Fe}}=5\text{--}10\text{нм}$ ) та SiO ( $d_{\text{SiO}} = 2\text{ нм}$ ) реалізується металічний режим провідності в температурному інтервалі 290–400 К (рис. 3.1 а, б).

Це свідчить про те, що шари Fe є електрично суцільними у даному діапазоні ефективних товщин. У нашому випадку діелектричні прошарки, внаслідок малої їх ефективної товщини, можуть бути структурно не суцільними. Як наслідок відбувається утворення кластерної структури із металічних острівців, які дотикаються один до одного, і тому значно зростає електроперенесення по цих сформованих металічних областях. Тому температурні залежності представлені на рис. 3.1. мають типовий металічний характер.

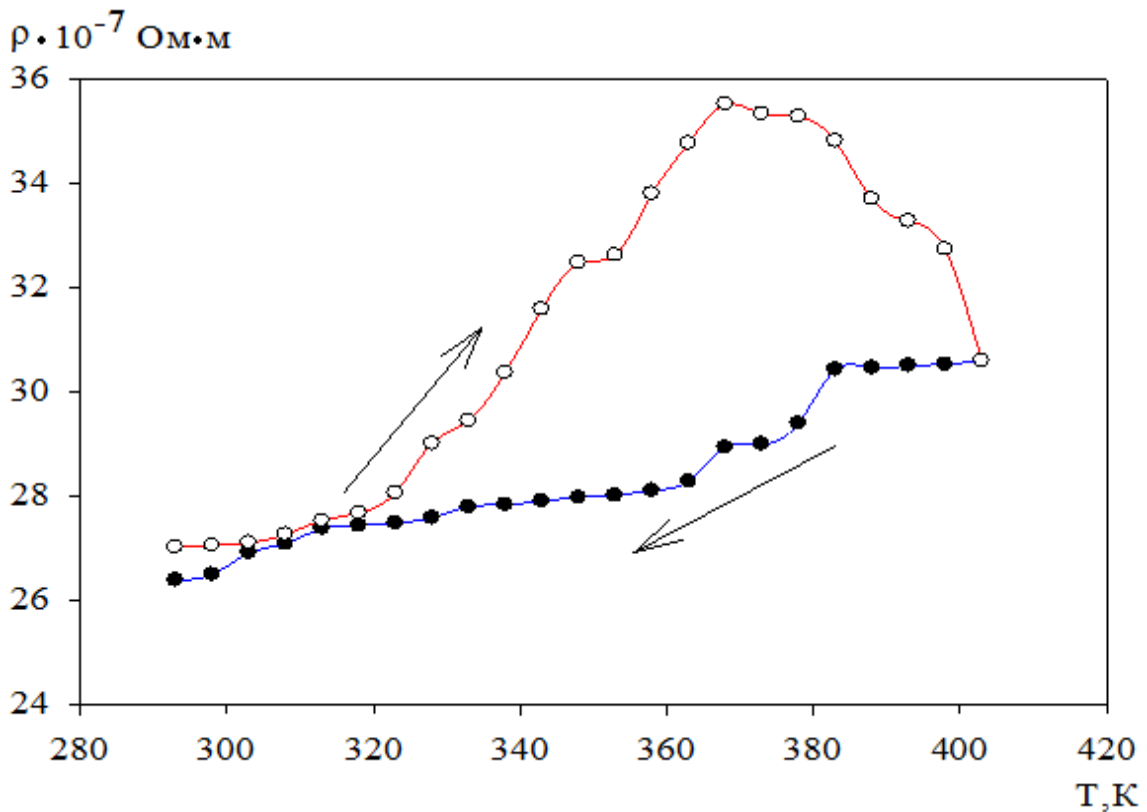
Слід відмітити, що у процесі першого циклу нагріву зразків з ефективною товщиною шарів Fe  $d_{\text{Fe}} = 4\text{--}6\text{ нм}$  спостерігається необоротне зменшення питомого опору починаючи з температури 380 К. Також фіксується зменшення опору і в процесі витримки протягом 15 хв. При температурі 400 К. Причиною зменшення питомого опору у згаданих випадках є заліковування дефектів кристалічної будови металічних шарів.

Після охолодження таких зразків їх питомий опір зменшувався у 1,1 – 1,2 рази. Для зразків з ефективною товщиною шарів Fe  $d_{\text{Fe}} = 8\text{--}10\text{ нм}$  також спостерігається зменшення питомого опору в процесі нагрівання та витримки, хоча після охолодження до кімнатної температури зміна опору практично не фіксувалося у порівнянні з свіжосконденсованими плівками.

Зауважимо, що транспортні властивості гранульованих структур метал-діелектрик також можна наближено описати за допомогою трьох режимів провідності – металевого, перехідного і діелектричного[42]. Вважається, що домінуючим механізмом провідності керметних гранульованих плівок для об'ємної частки металеві фази, меншої за поріг перколяції, є тунелювання електронів або дірок.



а



б

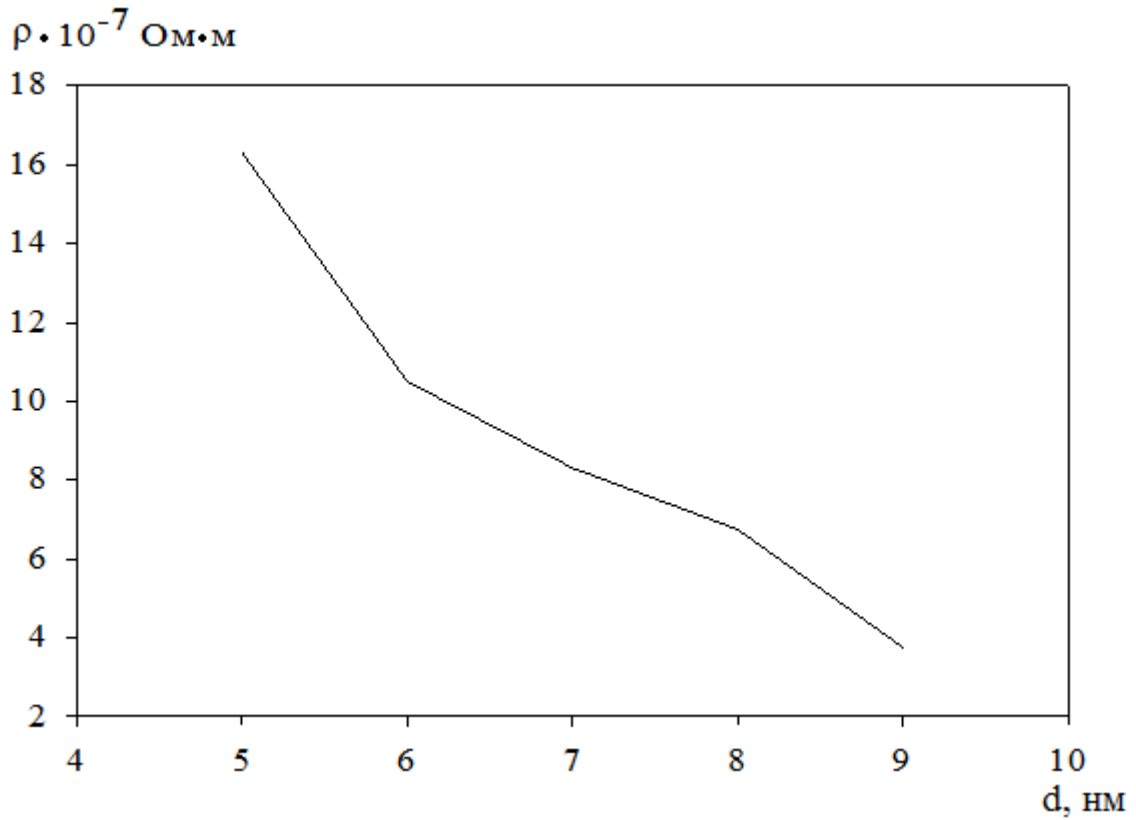
Рис.3.1. Залежність питомого опору від температури для шаруватої структури  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  а)  $d_{\text{Fe}} = 5 \text{ нм}$  та  $\text{SiO} = 2 \text{ нм}$ , б)  $d_{\text{Fe}} = 10 \text{ нм}$  та  $\text{SiO} = 2 \text{ нм}$ .

У випадку острівцевих плівок згаданий механізм провідності буде реалізуватися при ефективній товщині, меншій за поріг перколяції.

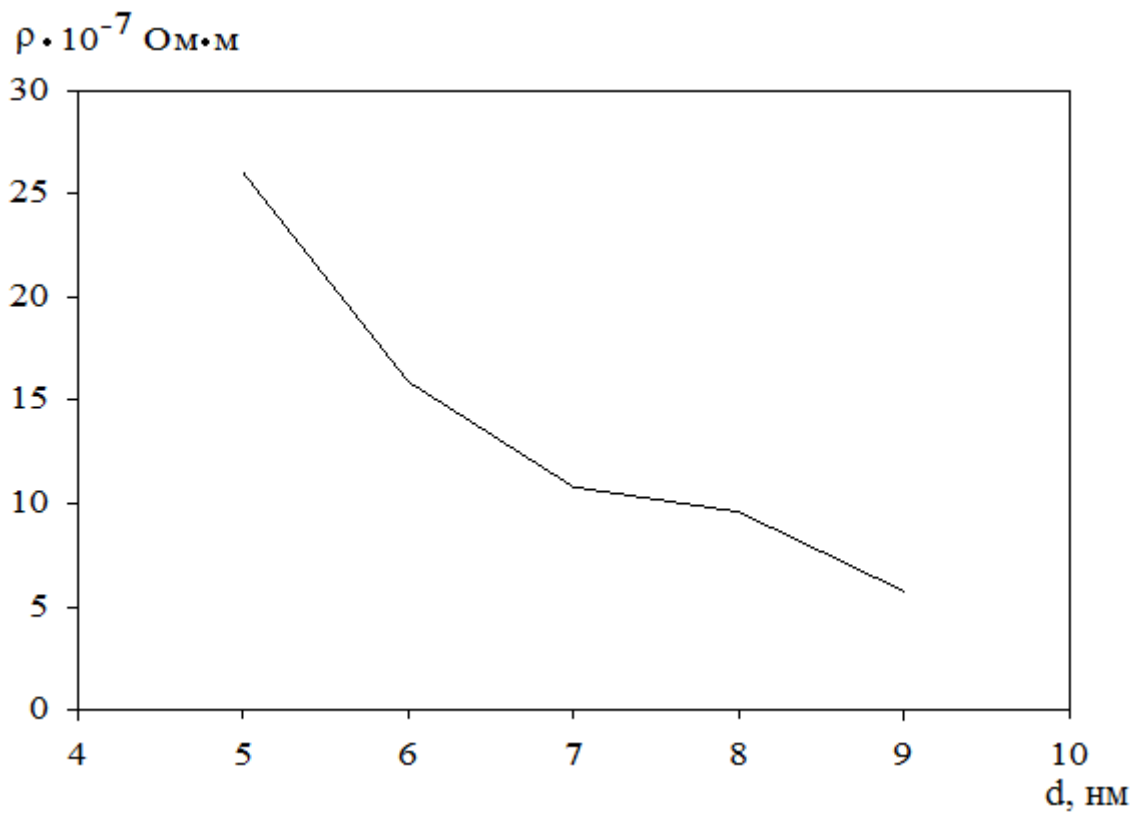
Зауважимо, що для структурно несучільних плівок можливий івід'ємний температурний коефіцієнт опору (ТКО), характерний для неметалічного характеру провідності (типу напівпровідникової або провідності в аморфних матеріалах). Провідність таких плівок визначається термічно активованим тунелюванням електронів між розділеними металевими острівцями. Зазначимо, що у випадку, коли зазор між острівцями заповнений діелектриком, висота потенціального бар'єру зменшується на величину електронної спорідненості діелектрика. В свіжесконденсованих багатошарових плівок  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  з товщинами шарів Fe ( $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм) та SiO ( $d_{\text{SiO}} = 2$  нм) реалізується металічний режим провідності в температурному інтервалі 290–400 К що свідчить про те, що шари діелектрика мають дефекти, а шари Fe є електрично суцільними у даному діапазоні ефективних товщин.

На рис 3.2 наведені експериментальні залежності питомого опору від ефективної товщини шарів Fe. Як бачимо з рисунка залежності носять монотонний характер і питомий опір лише зменшується при збільшенні ефективної товщини металічних шарів Fe.

Причиною зменшення питомого опору при збільшенні ефективної товщини металічних прошарків, на нашу думку, є розмірні ефекти плівкових матеріалах. Вважається, що основними факторами, які обумовлюють існування розмірних залежностей  $\rho$  та  $\beta$ , є внесок додаткового розсіяння носіїв заряду на зовнішніх поверхнях плівки та міжзеренних границях.



а



б)

Рис.3.2. Залежність питомого опору від товщини Федля свіжозконденсованих (а) та відпалених (б) за температури 400 К

## ВИСНОВКИ

1. Проведений аналіз літературних джерел, що стосується дослідження провідності гранульованих структур «феромагнітний метал- діелектрик» в результаті якого отримані знання про структуру та температурні залежності гранульованих плівок

2. Проведений аналіз літературних залежність питомого опору від вмісту феромагнітної компоненти в результаті чого встановлено що при зменшенні вмісту металічної частки плівкова структура починає проявлять діелектричні властивості.

3. Була обрана методика та спосіб отримання композиційних плівок яка надає змогу отримати багатошарових плівкових систем на основі Fe та SiO в інтервалі товщин шарів  $d_{Fe} = 5-10$  нм та діелектричних шарів  $d_{SiO} = 1 - 5$  нм.з мінімальною кількістю домішок Fe в атомарному стані замуровані в товщині діелектрику які впливають на параметри багатошарової плівкової системи .

4. Проведена почергова конденсація плівкових систем на основі Fe та SiO в інтервалі товщин шарів  $d_{Fe} = 5-10$  нм та діелектричних шарів  $d_{SiO} = 1 - 5$  нм. з використанням вакуумній установці ВУП-5М.

5. Для свіжосконденсованих багатошарових плівок [Fe/SiO]<sub>5</sub> з товщинами шарів Fe ( $d_{Fe} = 5 - 10$  нм) та SiO ( $d_{SiO} = 2$  нм) реалізується металічний режим провідності в температурному інтервалі 290–400 К що свідчить про те, що шари Fe є електрично суцільними у даному діапазоні ефективних товщин.

6. Величина питомого опору залежить від ефективної товщини шарів Fe, що пов'язано із розмірними ефектами в плівкових матеріалах.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Шкурдода Ю.О. Електрофізичні і магніторезистивні властивості несиметричних та гранульованих систем в умовах протікання твердофазних реакцій дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : 01.04.01– фізика приладів, елементів і систем – Суми, 2018 – 405с.
2. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // *Adv. Phys.* – 1975. – Vol. 24, No. 3. – P. 407-461.
3. Мельничук Б.Л. Пенюх Б.Р., Стасюк З.В. Електропровідність та термоелектрорушійна сила тонких плівок марганцю та заліза // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 247 – 250.
4. Антоненко И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов // *ЖТФ.* – 2004. – Т. 74, № 3. – С. 24 – 27.
5. O'Connor C.J., Golub V.O., Vovk A.Ya., Kravets A.F., Pogoriliy A.M. Influence of Particle Size Distribution in Cermet Nanocomposites on Magnetoresistance Sensitivity // *IEEE Trans. Magn.* – 2002. – V. 38 No. 5. – P. 2631-2633.
6. Vovk A.Ya., Wang J.Q., Pogoriliy A.M., Shypil' O.V., Kravets A.F. Magneto – transport properties of CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films in the vicinity of the percolation threshold // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V. 242-245, Part 1.– P. 476-478.
7. Vovk A., Golub V., Malkinski L., Kravets A., Pogoriliy A., Shipil' O. Tunneling Magnetoresistance in Cermet Films With Particle Size Distribution // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 272-276, Supplement 1. – P. e1403-e1405.
8. Кравец В.Г., Погорелый А.Н., Кравец А.Ф., Вовк А.Я., Джеджеря Ю.И. Магниторефрактивный эффект в гранулированных пленках (Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> // *Физика Твёрдого Тела.* – 2003. - Том 45, №. 8. - С.1456-1462.
9. Vovk A.Ya., Wang J.Q., He J., Zhou W., Pogoriliy A.M., Shypil' O.V., Kravets A.F., Khan H.R. Room temperature tunneling magnetoresistance of electron beam deposited (Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> cermet granular films // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91, No. 12. – P. 10017-10021.

10. Mitani S., Takanashi K., Yakushiji K., Fujimori H. Anomalous behavior of temperature and bias-voltage dependence of tunnel-type giant magnetoresistance in insulating granular systems // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83, No. 11. – P. 6524-6526.
11. Honda S., Okada T., Nawate M., Tokumoto M. Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO<sub>2</sub> granular films // *Phys. Rev. B.* – 1997. V. 56, No. 22. – P. 14566-14573.
12. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkih A., Sulpice A. Magnetoresistance of granular ferromagnets // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, No. 10. – P. 6446-6452.
13. Kakazei G.N., Pogorelov Yu.G., Lopes A.M.L., Sousa J.B., Cardoso S., Freitas P.P., Pereira de Azevedo M.M., Snoeck E. Tunnel magnetoresistance and magnetic ordering in ion-beam sputtered Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> discontinuous multilayers // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90, No. 8. – P. 4044-4048.
14. Vovk A.Ya., Golub V.O., Pogoriliy A.M., Shypil' O.V., Kravets A.F. Temperature dependence of magneto - transport in CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films in the vicinity of the percolation threshold // *Металлофизика и Новейшие Технологии.* – 2002. - Том 24, № 9. - С. 1277-1284.
15. Sankar S., Berkowitz A. E., Smith D. Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation // *Phys. Rev. B.* – 2000. - V. 62, No. 21. – P. 14273-14278.
16. Kakazei G.N., Freitas P.P., Cardoso S., Lopes A.M.L., Pereira de Azevedo M.M., Pogorelov Yu.G., Sousa J.B. Transport properties of discontinuous Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers, prepared by ion beam sputtering // *IEEE Trans. Magn.* – 1999. – V. 35, No. 5. – P. 2895-2897.
17. Kakazei G.N., Freitas P.P., Cardoso S., Lopes A.M.L., Pereira de Azevedo M.M., Pogorelov Yu.G., Sousa J.B. Transport properties of discontinuous Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers, prepared by ion beam sputtering // *IEEE Trans. Magn.* – 1999. – V. 35, No. 5. – P. 2895-2897.
18. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // *Adv. Phys.* – 1975. – V. 24, No. 3. – P. 407-461.

19. Lopes J.V., Lopes dos Santos J.M.B., Pogorelov Yu.G. Dipolar interactions and anisotropic magnetoresistance in metallic granular systems // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No. 6. – P. 064416-1-064416-9.
20. Kakazei G.N., Pogorelov Yu.G., Lopes A.M.L., Sousa J.B., Cardoso S., Freitas P.P., Pereira de Azevedo M.M., Snoeck E. Tunnel magnetoresistance and magnetic ordering in ion-beam sputtered  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$  discontinuous multilayers // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90, No. 8. – P. 4044-4048.
21. Gittleman J.L., Golstein Y., Bozowsky S. Magnetic properties of granular nickel films // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5, No. 9. – P. 3609-3621
22. Shang, Chang He, et al. "Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions." *Physical Review B* 58.6 (1998): R2917.
23. Yamane H., Mita J., Koiwa I., Kobayashi M. Highly sensitive giant magnetoresistive sensor consisting of NiO spin-valve element and AC bias current line // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 198-199. – P. 128-130.
24. Khan H.R., Vovk A.Ya., Kravets A.F., Shipil O.V., Pogoriliy A.N. Tunnel Type Magnetoresistance in Electron Beam Deposited Films of Compositions  $(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $7 < x < 52$ ) // *MRS Symposium Proceedings Series 'Magnetoresistive Oxides and Related Materials'* eds. M.S. Rzechowski. – 2000. – V. 602. – P. 251-255.
25. Inoue J., Maekawa S. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, No. 18. – P. R11927-R11929.
26. Camblong H.E., Levy P.M., Zhang S. Electron transport in magnetic inhomogeneous media // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No. 22. – P. 16052-16072.
27. Chass, Jacob. "Hall effect sensor of displacement of magnetic core." // *U.S. Patent* 2002. – V. 51, No. 6. P. 16062-16069.
28. Zhang S., Levy P.M. Interpretation of the magnetoresistance in multilayered structures // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, No. 11. – P. 6776-6779.
29. Slonczewski J.S. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, No. 10. – P. 6995-7002.
30. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич – М.: Наука, 1972. – 318 с.

31. Проценко І.Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості) / І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко. – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.
32. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Ю.Ф. Комник – М.: Атомиздат, 1979. – 263 с.
33. Проценко І.Ю. Технологія та фізика тонких плівок: навч. посібник / І.Ю. Проценко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2000. – 148 с.
34. Білоус О.А. Вплив ступеню дисперсності кристалітів на параметри електропереносу металевих матеріалів / О.А. Білоус, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус // ФХТТ. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 48 – 57.
35. Хурсенко С.М. Структура, електро- та магніторезистивні властивості тонких плівок мідно-нікелевих сплавів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла» / Хурсенко С.М. – Суми, 2008. – 19с.
36. Непійко С.А. Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непійко. – 1985. – Київ: Наукова думка. – 246 с.
37. Dormann J. L., Fiorani D., Giammaria F., Lucari F. Magneto-optical Kerrrotation on Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular thin films // J. Appl. Phys. 1991. V. 69, no. 8. P. 5130.
38. Shigeto K., Okuno T., Mibu K. et al. Magnetic force microscopy observation of antivortex core with perpendicular magnetization in patterned thin film of permalloy // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80, no. 22. P. 4190.
39. Villagomez R., Keller O., Pudonin F. A. Experimental measurements of the thickness dependence of the IR reflectance from Al quantum wells // Physics Letters A. 1997. V. 235, № 6.- P.629.
40. Villagomez R., Pudonin F. A., Keller O. Infrared reflectivity and dielectric permeability of ultra-thin Cu and Al films // Optics Comm. 1999. V. 170, № 4–6.- P. 181.
41. Kuzik L. A., Yakovlev V. A., Pudonin F. A., Mattei G. Quantum size effects in the optical conductivity of ultrathin metal films // Surface Science. 1996. V. 361–362 - P. 882.
42. Helman J.S., Abeles B. Tunneling spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films // Phys. Rev. Lett. – 1976. – V. 37, No. 21. – P. 1429-1432.