

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ Co, Cu ТА Cr

В.М. Коломієць¹, В.Б. Лобода¹, Ю.О. Шкурдода¹, Л.В. Дехтярук²

¹Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,
Україна

²Харківський національний університет будівництва та архітектури
Україна

Поступила в редакцію 10.10.2012

В роботі представлені результати експериментальних досліджень кристалічної структури та дифузійних процесів в магнітних плівках Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П. Показано, що для всіх отриманих зразків у невідпаленому стані спостерігаються фази ГЦП-Co, ГЦК-Cu, ОЦК-Cr. Відпал цих плівок за температури 700 К призводить до появи фази ГЦК-Co. Всі досліджувані зразки, як свіжо сконденсовані так і відпалені за температури 700 К зберігають індивідуальність шарів.

Ключові слова: структурно-фазовий стан, конденсаційно-стимульована дифузія, кристалічна структура, термостабілізація.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований кристаллической структуры и диффузионных процессов в магнитных пленках Co/Cu/Co/Cr/П и Co/Cu/Cr/Co/П. Показано, что для всех полученных образцов в неотожженном состоянии наблюдаются фазы ГПУ-Co, ГЦК-Cu, ОЦК-Cr. Отжиг этих пленок при температуре 700 К приводит к появлению фазы ГЦК-Co. Все исследуемые образцы, как неотожженные так и отожженные при температуре 700 К сохраняют индивидуальность слоев.

Ключевые слова: структурно-фазовое состояние, конденсационно-стимулированная диффузия, кристаллическая структура, термостабилизация.

The paper presents results of experimental studies of crystal structure and diffusion processes in magnetic films Co/Cu/Co/Cr/S and Co/Cu/Cr/Co/S. It is shown that for all of the samples are observed in the unannealed state phase of HCP Co, FCC-Cu, the BCC-Cr. Annealing these films at a temperature of 700 K leads to a phase of FCC-Co. All of the samples as fresh condensed and annealed at 700 K retain their individual layers.

Keywords: structural-phase state, condensation-stimulated diffusion, crystal structure, heat setting.

ВСТУП

Питання про взаємну дифузію атомів та кристалічну структуру в плівкових системах постійно знаходиться в полі зору дослідників [1], оскільки наявність домішок на поверхні та в об'ємі шарів тонких провідників призводить до зміни їх транспортних характеристик. Зокрема, наявність домішок у об'ємі феромагнітних шарів та на інтерфейсах у багатошарових магнітних структурах суттєво впливає на амплітуду ефекту гігантського магнітоопору [2]. Однією із проблем нанокристалічного матеріалознавства є нестабільність плівкових систем у зв'язку із можливістю протікання рекристалізаційних процесів навіть за кімнатної температури. Крім цього, інтенсивні процеси взаємної дифузії атомів можуть обумовити не

тільки розмиття меж поділу окремих шарів (інтерфейсів), але і спричинити фазоутворення у всьому об'ємі плівкової системи.

Внаслідок високої дисперсності кристалітів і малої товщини окремих шарів дифузія в плівках проходить більш інтенсивно порівняно з масивними зразками і може відігравати як позитивну, так і негативну роль у стабільній роботі елементів на їх основі. Так, швидке масоперенесення по межах зерен і дислокаціях може бути однією з важливих причин відмов при роботі мікроелектронних приладів. Все це стимулює активні теоретичні і експериментальні дослідження процесів взаємної дифузії атомів у дво- та багатошарових плівкових структурах.

Тому метою даної роботи було експериментальне дослідження структурно-фазового стану та дифузійних процесів у невідпалених та відпалених за температури 700 К плівкових зразках Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Багатошарові плівкові системи з товщиною шарів окремих металів (1 – 50) нм отримували у вакуумній камері установки ВУП-5 за тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па [3]. Почергова конденсація плівок здійснювалася в результаті випаровування металів чистотою не менше 99,98% з незалежних джерел (Cu, Cr – з вольфрамової стрічки, Co – з електронно-променевої гармати). Конденсація плівок проводилася за кімнатної температури підкладки зі швидкістю $\omega = (0,5 - 1)$ нм/с залежно від режимів випаровування. Для структурно-фазових досліджень як підкладки використовувалися монокристали NaCl (KBr) та вуглецеві плівки, для дослідження дифузійних процесів ситалові підкладки.

Структурно-фазові дослідження зразків проводилися за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125 та електроннографа. Дифузійні процеси досліджувалися за допомогою вторинно-іонної мас-спектрометрії (мас-спектрометр MS 7201 M)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Проведені електронно-мікроскопічні та дифракційні дослідження вказують на те, що невідпалені плівки Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П мають дрібнодисперсну структуру (розмір зерен не перевищує 10 нм) (рис. 1а, рис. 2а). На електроннограмах від цих зразків спостерігаються широкі кільця, що належать фазам Cu_(ГЦК), Cr_(ОЦК), α-Co_(ГЦП) та можливо фазі β-Co_(ГЦК) (рис. 1б, рис. 2б). Лінії, що належать фазам ГЦК-Cu і ГЦК-Co для невідпалених

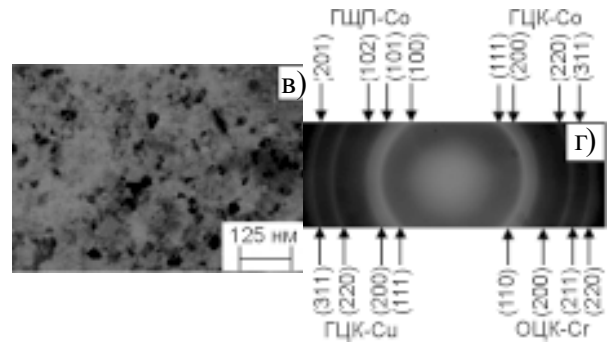
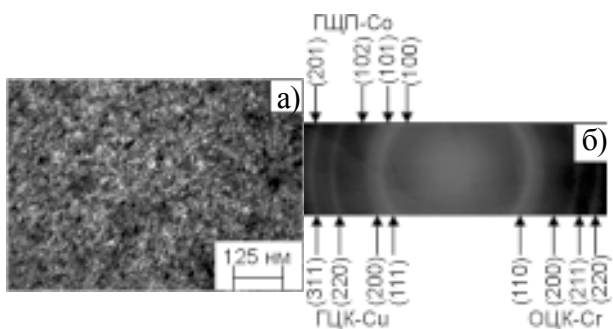


Рис. 1. Кристалічна структура та електроннограми невідпаленої (а, б) і відпаленої при 700 К (в, г) плівки Co/Cu/Co/Cr/П ($2d_{Co} = 70$ нм, $d_{Cu} = 15$ нм, $d_{Cr} = 10$ нм).

плівок, електроннографічно не розділяються. Тому впевнено стверджувати, що лінії на електроннограмі належать саме ГЦК-фазі кобальту не можна, оскільки їх можна віднести і до ГЦК-Cu. Неоднозначність інтерпретації обумовлена тим, що d_{hkl} для Co і d_{hkl} для Cu досить близькі ($d_{220Cu} = 1,271$, $d_{220\beta Co} = 1,253$, $d_{311Cu} = 1,083$, $d_{311Co} = 1,066$). Слід зазначити, що автори [4] пов'язують утворення дифракційних ліній для невідпалених плівок, що відповідають фазі β-Co, з дефектами пакування α-Co, оскільки між двома фазами кобальту існує кристалографічна відповідність (111) ГЦК|| (100) ГЦП (згідно [5]).

Параметри решіток для ГЦП-Co ($a = 0,251 - 0,252$ нм, $c = 0,410 - 0,412$ нм), ГЦК Cu ($a = 0,358 - 0,361$ нм) і ОЦК-Cr ($a = 0,287 -$

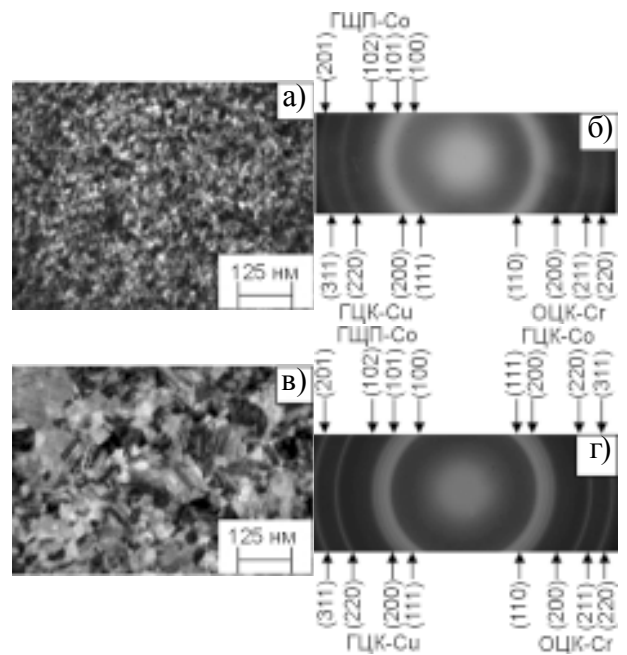


Рис. 2. Кристалічна структура та електроннограми невідпаленої (а, б) і відпаленої при 700 К (в, г) плівки Co/Cu/Cr/Co/П ($2d_{Co} = 50$ нм, $d_{Cu} = 15$ нм, $d_{Cr} = 10$ нм).

0,288) добре узгоджуються з відповідними параметрами для масивного кобальту, міді та хрому ($a_{0\alpha\text{Co}} = 0,2514$ нм, $c_{0\alpha\text{Co}} = 0,4105$ нм, $a_{0\text{Cu}} = 0,3615$ нм, $a_{0\text{Cr}} = 0,2884$ нм) [6].

Після відпалювання при температурі 700 К у плівках Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П присутні фази α -Co, β -Co та Cu_(ГЦК) і Cr_(ОЦК), а ширина дифракційних кілець істотно зменшується. На електроннограмах спостерігається “розщеплення” ліній (220) і (311), що належать ГЦК-Cu і ГЦК-Co (рис. 1г, рис. 2г). У випадку ліній (111) і (200) таке “розщеплення” не спостерігається через недостатню роздільну здатність електроннографа. Подібну картину спостерігали й автори роботи [7].

Параметри кристалічних решіток для ГЦП-Co, ГЦК-Co, ГЦК-Cu й ОЦК-Cr для відпалених плівок також добре узгоджуються з відповідними параметрами для кристалічних решіток масивного кобальту, міді та хрому. Двофазний склад Co для плівок Co/Cu/Co/П, відпалених за $T_{\text{відп}} = 620$ К, спостерігали автори [8], однак автори [9] у плівках сплавів Co-Cu фіксували тільки ГЦП кобальт.

У роботах [10, 11] після відпалювання за T і 600 К фіксували утворення метастабільного ГЦК твердого розчину (Co-Cu) з величиною параметра решітки в межах від $a = 0,355$ нм до $a = 0,362$ нм. Твердий розчин Co-Cu частково розпадається при охолодженні до 300 К з виділенням частинок ГЦП-Co.

У нашому випадку твердий розчин електроннографічно не фіксувався, можливо, у зв’язку з відносно великою товщиною шарів Co ($2d_{\text{Co}} = 50 - 80$ нм) та малістю товщини прошарку міді ($d_{\text{Cu}} = 2 - 20$ нм).

Слід відмітити, що на електроннограмах від плівкових зразків з ефективною товщиною міді $d_{\text{Cu}} < 2$ нм лінії, які належать ГЦК-Cu, взагалі не фіксуються.

Середній розмір зерен у відпалених плівках, порівняно з невідпаленими, збільшується приблизно в 10 разів. На знімках мікроструктури (рис. 1, рис. 2) відпалених плівок сірий колір відповідає гексагональному кобальту, а темно-сірий - кубічному.

Результати шарового аналізу цих систем (рис. 3а, рис. 4а) показали, що невідпалені зразки незалежно від товщини шарів Co, Cu

та Cr мають незначну область взаємної дифузії. Згідно діаграми стану (якщо допустити, що плівки Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П мають ті ж самі діаграми стану, що й масивні зразки [12]), ці плівкові системи повинні характеризуватися обмеженою розчинністю компонентів. Авторами роботи [13] показано, що розмір областей взаємної дифузії залежить від температури підкладки при конденсації: вони є мінімальними для систем, які формувались на холодних підкладках (температура яких не перевищувала 317 К). Хоча слід відмітити, що взаємопроникнення атомів Co та Cr більш значне, ніж Co та Cu. У даному випадку атоми Cr фіксуються майже у всьому нижньому шарі Co.

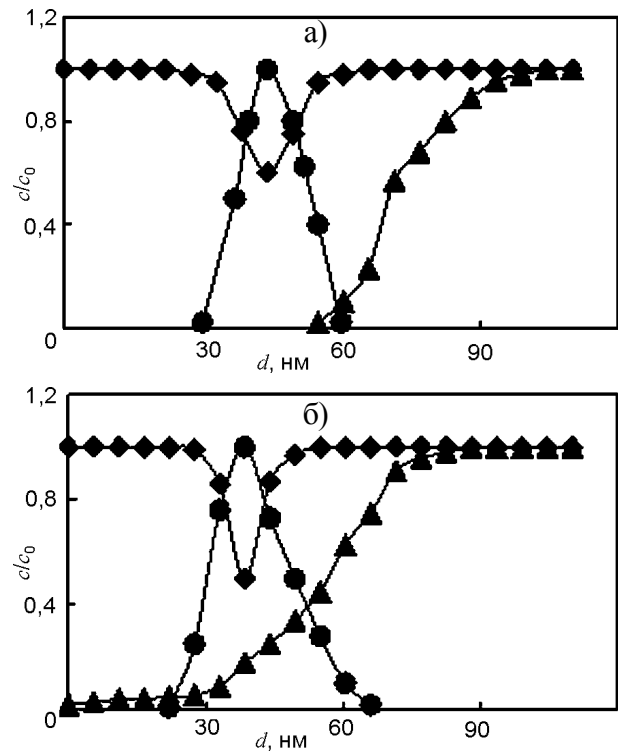


Рис. 3. Дифузійні профілі для плівок Co (30 нм)/Cu (25 нм)/Co(30 нм)/Cr(25 нм)/П (♦ – Co, ● – Cu, ▲ – Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б).

Причин існування дифузійної області в свіжосконденсованих зразках може бути декілька. По-перше, це наявність великого градієнту концентрацій біля межі поділу шарів [14]. На користь цього механізму говорить той факт, що дифузія атомів відбувається як у нижній, так і у верхній шари. По-друге, це більша шорсткість поверхні для зразків у невідпаленому стані порівняно з

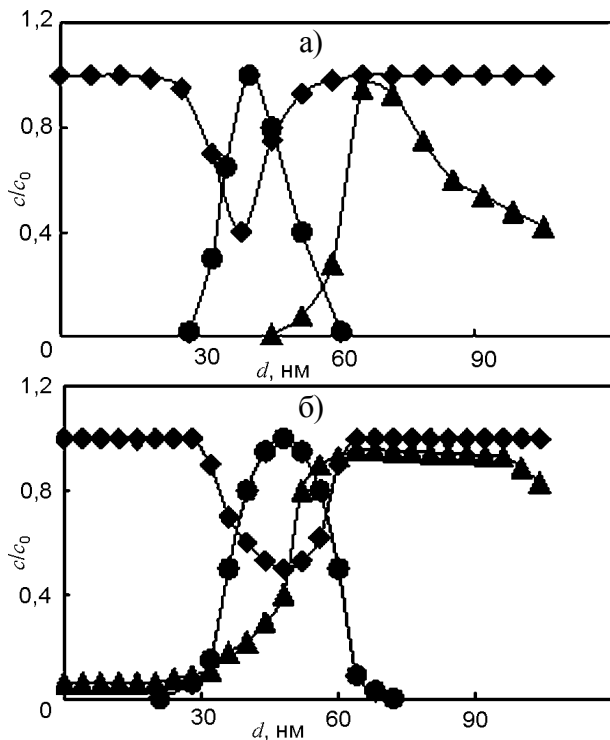


Рис. 4. Дифузійні профілі для плівок Co(30 нм)/Cu(25 нм)/Cr(20 нм)/Co(30 нм)/П (♦ – Co, ● – Cu, ▲ – Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б).

відпаленим. По-третє, це те, що свіжосконденсовані зразки мають більшу концентрацію дефектів кристалічної будови і більшу дисперсність кристалітів. За рахунок більшої густини меж зерен при наявності градієнта концентрацій за кімнатної температури відбувається певне масоперенесення переважно по межах кристалітів.

Четверта причина існування дифузійної області обумовлена самою методикою дослідження дифузійних процесів. Оскільки пошаровий елементний аналіз відбувається в результаті бомбардування зразків пучком прискорених іонів ($E = 4 - 6$ кеВ) аргону, то одними з наслідків взаємодії високоенергетичних іонів з твердим тілом є нагрівання поверхні та іонно-стимульоване масоперенесення (переважно атомів верхнього шару у нижній) [15]. П'ята причина обумовлена конденсаційно-стимульованою дифузією.

Оскільки Co в Cu (і навпаки) практично не розчиняються при відпалюванні за температури $T_{\text{відп}} = 700$ К, то термообробка зразків Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П з товщиною шарів $d_{\text{Co}} = 20 - 50$ нм $d_{\text{Cr}} = 2 - 20$ нм та $d_{\text{Cu}} = 2 - 25$ нм за цієї температури призводить лише до незначного подальшого взаємопро-

никнення атомів Co та Cu (рис. 3б, рис. 4б). Дифузія атомів Cr в процесі відпалювання відбуватиметься значно інтенсивніше. Для плівок Co/Cu/Co/Cr/П атоми Cr досягають не лише інтерфейсів Co/Cu, а й проникають безпосередньо у верхній шар Co.

Слід відмітити, що однією з особливостей цих систем є їх здатність до утворення високодисперсних магнітних утворень (гранул) Co в немагнітній матриці Cu. Тому можливо, що у відпалених плівках у немагнітному прошарку реалізується гранульований стан. Але можна точно стверджувати, що в цій системі за достатньо товстого прошарку ($d_{\text{Cu}} > 10$ нм) індивідуальність шарів значною мірою зберігається після термообробки.

Якщо ж розташовувати додатковий шар Cr на межі поділу Co/Cu, то для невідпалених плівок Co/Cu/Cr/Co/П спостерігається зовсім незначна взаємодія атомів Co і Cr. Після відпалювання цих зразків за температури 700 К спостерігається проникнення атомів Cr через прошарок Cu та подальша взаємодифузія атомів Co та Cr в нижньому шарі Co.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження структурно-фазового стану та дифузійних процесів для невідпалених та відпалених за температури 700 К плівкових систем Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П показали, що:

а) у невідпаленому стані всі досліджувані зразки мають фази ГЦП-Co, ГЦК-Cu, ОЦК-Cr. Після відпалювання за температури 700 К з'являється фаза ГЦК Co.

б) для всіх свіжосконденсованих плівкових зразків, незалежно від товщини шарів Co, Cu та Cr, існує незначна область взаємної дифузії обумовлена в основному конденсаційно-стимульованою дифузією;

в) термообробка зразків Co/Cu/Co/Cr/П з товщиною шарів $d_{\text{Co}} = 20 - 50$ нм $d_{\text{Cr}} = 2 - 20$ нм та $d_{\text{Cu}} = 2 - 25$ нм за температури 700 К призводить лише до незначного подальшого взаємопроникнення атомів Co та Cu. При цьому атоми Cr досягають не лише інтерфейсів Co/Cu, а й проникають у верхній шар Co.

г) для невідпалених зразків Co/Cu/Cr/Co/П спостерігається незначна взаємодія атомів Co

і Сг. Після відпалювання даних систем за температури 700 К спостерігається проникнення атомів Сг через прошарок Cu та подальша взаємодифузія атомів Co та Сг в нижньому шарі Co.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бібик В.В., Гричановська Т.М., Маршалек М. та ін. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів//Металлофиз. новейшие технол. – 2006. – Т.28, № 6. – С. 707-715.
2. Dieny B. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers//J. Magn. and Magn. Mater. – 1994. – Vol. 136, No. 3. – P. 355-359.
3. Loboda V. B., Shkurdoda Yu. A., Kravchenko V. A. //Functional materials. – 2007. – Т. 14, № 1 – С. 37-41.
4. Маршалек М., Проценко С.И., Черноус А.Н. Структурно-фазовое состояние двухслойных пленок Co/Cu и Co/Cr//Тонкие пленки в оптике и электронике. – 2003. – С. 205-208.
5. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 102 с.
6. Самсонов В.Г. Физико-химические свойства элементов: Справочник. – К.: Наукова думка, 1965. – 870 с.
7. Тонкие пленки в оптике и электронике. Ч. 2. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – 266 с.
8. Чеботкевич Л.А., Воробьев Ю.Д., Буркова И.Н., Корнилов А.В. Структура и магнитные свойства отожженных пленок Co/Cu/Co //ФММ – 2000. – Т. 89, № 3. – С. 56-61.
9. Васильковский В.О., Щеголева Н.Н., Лепаловский В.Н. и др. Структурно-обусловленные особенности свойств гранулированных сред Co-Cu//Известия ВУЗов. Физика. – 2002. – Т. 45, № 12. – С. 35-42.
10. Касютич О.И., Федосюк В.М, Тоцицкий Т.А. Структура наноразмерных систем Co/Cu и механизм его формирования//Поверхность. – 2002. – № 3. – С. 34-41.
11. Леванов Н.А., Бажанов Д.И., Степанюк В.С. и др. Энергетические характеристики структурной стабильности атомонов и ультрамалых кластеров Co на поверхности Cu(001)//Поверхность. – 2000. – № 9. – С. 69-72.
12. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.; Т. 2. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
13. Белоус М.В., Волошко СМ., Красюк А.Д. и др. Низкотемпературная взаимная диффузия в

тонкопленочной системе Cu-Ni//Металлофизика. – 1986. – Т 8, №5. – С. 54-60.

14. Исаков М.Г., Карпельев В.А. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред//ФТТ. – 2001. – Т. 43, № 3. – С. 563-568.
15. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ. – К.: Наукова думка, 1992. – 344 с.

LITERATURA

1. Bibik V.V., Grichanovs'ka T.M., Marshalek M. ta in. Difuzijni procesi v nanokristalichnih dvo-sharovih plivkovih sistemah na osnovi metaliv//Metallofiz. novejshe tehnol. – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 707-715.
2. Dieny B. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers//J. Magn. and Magn. Mater. – 1994. – Vol. 136, No. 3. – P. 355-359.
3. Loboda V. B., Shkurdoda Yu. A., Kravchenko V. A. //Functional materials. – 2007. – Т 14, № 1. – С. 37-41.
4. Marshalek M., Procenko S.I., Chornous A.N. Strukturno-fazovoe sostoyanie dvo-slojnyh plenok Co/Cu i Co/Cr//Tonkie plenki v optike i elektronike. – 2003. – С. 205-208.
5. Gorbacheva T.B. Rentgenografiya tverdyh splavov. – М.: Metallurgiya, 1985. – 102 с.
6. Samsonov V.G. Fiziko-himicheskie svojstva elementov: Spravochnik. – К.: Naukova dumka, 1965. – 870 с.
7. Tonkie plenki v optike i elektronike. Ch. 2. – Harkov: NNC HFTI, 2002. – 266 с.
8. Chebotkevich L.A., Vorobev Yu.D., Burkova I.N., Kornilov A.V. Struktura i magnitnye svojstva otozhzhennyh plenok Co/Cu/Co//FMM. – 2000. – Т. 89, № 3. – С. 56-61.
9. Vaskovskij V.O., Schegoleva N.N., Lepalovskij V.N. i dr. Strukturno-obuslovlennye osobennosti svojstv granulirovannyh sred Co-Cu//Izvestiya VUZov. Fizika. – 2002. – Т. 45, № 12. – С. 35-42.
10. Kasyutich O.I., Fedosyuk V.M, Tochickij T.A. Struktura nanorazmernih sistem Co/Cu i mehanizm ego formirovaniya//Poverhnost. – 2002. – № 3. – С. 34-41.
11. Levanov N.A., Bazhanov D.I., Stepanyuk V.S. i dr. Energeticheskie harakteristiki strukturnoj stabilnosti adatomov i ultramalyh klasterov So na poverhnosti Cu(001)//Poverhnost'. – 2000. – № 9. – С. 69-72.
12. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem: Spravochnik: v 3 t.; Т. 2. – М.: Mashinostroenie, 1997. – 1024 с.

13. Belous M.V., Voloshko S.M., Krasnyuk A.D. i dr. Nizkotemperaturnaya vzaimnaya diffuziya v tonkoplnochnoj sisteme Cu-Ni//Metallofizika. – 1986. – Т. 8, № 5. – S. 54-60.
14. Isakov M.G., Karpelev V.A. Anomalnyj mas-soperenos v okrestnostyah granicy razdela dvuh metallicheskih sred//FTT. – 2001. – Т. 43, № 3. – S. 563-568.
15. Cherepin V.T. Ionnyj mikrozonodovyj analiz. – К.: Naukova dumka, 1992. – 344 s.