

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.55.Jk, 73.61.At

## СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ CoNi

**В.Б. Лобода, В.О. Кравченко, Ю.О. Шкурдода**

Сумський державний педагогічний університет,  
вул. Роменська, 87, Суми, 40002, Україна  
E-mail: [ykravchenko@yandex.ru](mailto:ykravchenko@yandex.ru)

*Досліджено структуру, фазовий склад та електропровідність нанокристалічних плівок сплаву CoNi. В процесі I циклу термо-стабілізації відбувається збільшення розмірів кристалітів від приблизно 5 нм до 110-200 нм. Плівки з вмістом Co менше 70 мас.% мають однофазний склад з ГЦК-решіткою. При збільшенні концентрації кобальту спостерігається збільшення параметра решітки, яке можна описати правилом Vegarda. При вмісті Co понад 75 мас.% відпалені плівки мають двофазний склад ГЦК+ГЦП. Плівкам даного сплаву властива квадратична залежність питомого опору від температури, яка спостерігається і для одношарових плівок чистих феромагнітних металів. За результатами обробки розмірної залежності електро-провідності побудована залежність питомого опору від концентрації.*

**Ключові слова:** ТОНКІ ФЕРОМАГНІТНІ ПЛІВКИ, СПЛАВ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ПИТОМИЙ ОПІР.

*(Одержано 04.12.2009, у відредагованій формі – 16.12.2009)*

### 1. ВСТУП

Тонкі плівки на основі феромагнітних металів та їх сплавів виявили себе як перспективні матеріали з точки зору застосування в техніці (НВЧ-техніка, датчики переміщення тощо) та мікроелектроніці. Зокрема, їх використання можливе при створенні магнітних носіїв інформації [1-3], датчиків магнітного поля [4] та ін. В останні роки інтерес до цих матеріалів обумовлений також можливістю створення на їх основі багатшарових структур з гігантським магнітоопором. Слід зазначити, що на сьогодні накопичено значну кількість результатів експериментальних досліджень властивостей тонких феромагнітних плівок (структури, фазового складу, електропровідності, магнітоопору, ефекту Холла тощо). При цьому часто дослідження стосуються вивчення структури та її впливу на магнітні властивості, а склад зразків обирається за тими характеристиками, які відомі для масивного матеріалу (інварні сплави, пермалої та ін.). Одним з матеріалів, який може мати перспективи, зокрема, для створення магнітної пам'яті та носіїв інформації, є бінарний сплав CoNi [5]. Зміною вмісту компонентів сплаву та структурно-фазового стану можна в певних межах змінювати властивості одержаних зразків (електропровідність, коерцитивну силу, намагніченість насичення та ін.). Даний сплав має феромагнітні властивості у всьому діапазоні концентрацій компонентів та практично необмежену розчинність у твердому стані з

утворенням твердого розчину на основі ГЦК чи ГЦП-решітки (за винятком невеликої двофазної області).

Разом з тим, як показує аналіз літературних джерел, при використанні тонкоплівкових матеріалів потрібно враховувати ті особливості, які властиві саме плівкам. В першу чергу це стосується проявів розмірних ефектів, зокрема, фазового (наприклад, можливість зміни меж фазової рівноваги), зовнішнього (вплив зовнішніх поверхонь зразка) та внутрішнього (особливості структурного стану плівок та зміна у зв'язку з цим кінетичних характеристик), що може привести до суттєвих відмінностей властивостей плівок порівняно з масивними зразками такого ж складу.

Виходячи з цього, метою даного дослідження було вивчення впливу структури та концентрації компонентів на електропровідність плівок сплаву CoNi.

## 2. ОДЕРЖАННЯ ЗРАЗКІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Осадження плівок здійснювалося у вакуумній установці ВУП-5М у вакуумі порядку  $10^{-3}$  Па на підкладки кімнатної температури. Для конденсації використовувалися підкладки двох типів. Зразки для дослідження електропровідності осаджувалися на аморфні неорієнтовані підкладки з полірованого оптичного скла. Для електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень як підкладки виступали сколи KBr, вкриті аморфною вуглецевою плівкою для забезпечення ідентичних основним зразкам умов формування плівок.

Для одержання плівок застосовувався метод електронно-променевого випаровування. Як вихідний матеріал вступали масивні наважки сплавів CoNi. Для їх виготовлення нами використовувалися чисті (не гірше 99,9%) вихідні метали (Co та Ni), взяті у потрібному співвідношенні. Наважки сплавлялися у високому вакуумі з витримкою при близькій до плавлення температурі для забезпечення гомогенності. В процесі конденсації здійснювалася наближена оцінка товщини за опором спеціального зразка, який в подальшому також використовувався для вимірювань товщини інтерференційним методом. Товщина осаджених плівок визначалася розрахунковим шляхом з використанням відомого співвідношення для розподілу від джерела з малою площею поверхні [6]. При цьому використовувалася виміряна інтерферометром МІІІ-4 товщина плівки ("свідка"), осадженої навпроти випаровувача.

Одержані зразки проходили термостабілізаційну обробку протягом трьох циклів за схемою "нагрівання до 700 К – витримка при максимальній температурі – охолодження" у вакуумі  $10^{-3}$  Па. Швидкість нагрівання складала 3-5 К/хв. температура в процесі термостабілізації контролювалася диференціальною хромель-алюмелевою термопарою (похибка вимірювання температури не перевищувала 5 К). Термообробка протягом 3 циклів дозволяла одержати стабільні за властивостями плівки, зокрема, температурна залежність електричного опору відтворювалася в другому, третьому та подальших циклах з високою точністю. Опір зразків контролювався з допомогою цифрового вольтметра В7-23.

Питомий опір плівки розраховувався за відомими геометричними розмірами зразків (довжиною  $a$ , шириною  $b$  та товщиною  $d$ ) та опором  $R$  на основі співвідношення:  $\rho = adb^{-1}R$ . Похибка розрахунку питомого

опору в першу чергу визначалася похибкою визначення товщини і складала 5-10% для плівок товщиною понад 50 нм та 10-15% для тонших плівок.

За даними експерименту будувалися розмірні залежності  $\rho(d)$ , на основі яких можна визначити асимптотичні значення питомого опору для нескінченно товстих плівок та кінетичні коефіцієнти [7].

Дослідження структури плівок проводилося за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ЭМ-125. Зразки для електронної мікроскопії одержували шляхом розчинення підкладки (KBr) у дистильованій воді і вилкову вільної плівки на мікроскопічні сіточки. Для досліджень використовувалися як невідпалені плівки, так і плівки, що пройшли аналогічну зразкам термообробку.

Вивчення фазового складу зразків проводилося із застосуванням дифракції швидких електронів на приладі УЭМВ-100К, який працював в режимі електроннографа. Як еталонний зразок при розрахунку міжплощинних відстаней та параметрів решітки застосовувалася плівка алюмінію. Визначення міжплощинних відстаней здійснювалося за виміряними з допомогою компаратора ИЗА-2 діаметрами дифракційних кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, після чого проводилося виділення ліній кожної з фаз, визначення індексів інтерференції ліній та розрахунок параметрів решітки за квадратичними формами для відповідних сингоній.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

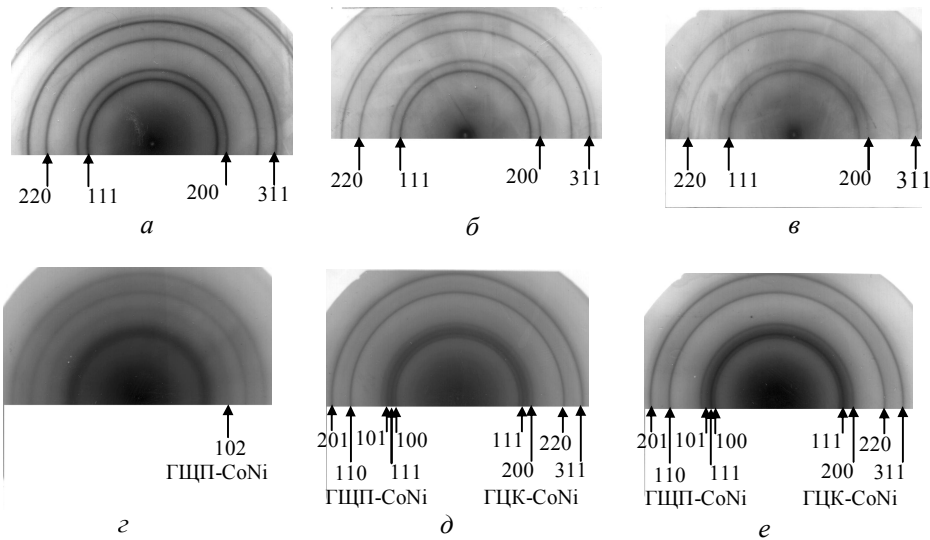
#### 3.1 Структура та фазовий склад зразків

Сплави CoNi в масивному стані мають відносно просту фазову діаграму. Чистий нікель є мономорфним металом і у всьому діапазоні температур існування в твердому стані має ГЦК-решітку (структурний тип A1) з параметром  $a = 0,35243$  нм [8]. Co має дві поліморфні модифікації: низькотемпературну  $\alpha$ -фазу (ГЦП-решітка, структурний тип A3, параметри  $a = 0,2507$  нм,  $c = 0,40686$  нм) та високотемпературну  $\beta$ -фазу, яка стійка до температури плавлення металу (ГЦК-решітка, структурний тип A1,  $a = 0,3548$  нм). Температура початку перетворення  $\alpha$ -Co  $\rightarrow$   $\beta$ -Co має величину 690-700 К; температура початку зворотного переходу – 676 К [8].

У відповідності з даними [9, 10], сплави CoNi з вмістом Co до 65-67 мас.% при кімнатній температурі утворюють тверді розчини заміщення з ГЦК-решіткою у всьому діапазоні температур твердого стану. Для  $c_{Co} > 75$  мас.% при 300 К твердий розчин має ГЦП-решітку на основі  $\alpha$ -Co, при підвищенні температури утворюється ГЦК-решітка на базі  $\beta$ -Co (температура переходу ГЦП  $\rightarrow$  ГЦК залежить від концентрації компонент). У проміжній області концентрацій спостерігається двофазний склад (ГЦК+ГЦП-тверді розчини).

Дослідження фазового складу наших зразків показали, що в цілому такі ж закономірності спостерігаються і для плівкових сплавів. Для невідпалених плівок з  $c_{Co} \leq 70$  мас.% на електроннограмах фіксуються лінії лише ГЦК-фази. При цьому дифракційні максимуми широкі, що свідчить про малий розмір кристалітів. Відпалювання зразків не приводить до зміни фазового складу цих плівок. Внаслідок термостабілізації лінії на електроннограмах стають вузькими та більш інтенсивними.

При вмісті  $\text{Co}$  75 мас% плівки у початковому стані також, швидше за все, мають ГЦК-структуру. Аналіз електронограм в даному випадку утруднений, оскільки внаслідок дисперсності плівок лінії досить широкі, а міжплощинні відстані для найбільш інтенсивних ліній ГЦК та ГЦП-решітки майже однакові. Відпалювання до температури 500-700 К приводить до зменшення ширини ліній, а на електронограмах фіксуються лінії обох фаз. Інтенсивність ліній ГЦК-фази при цьому більша, що може бути викликано як більшим її об'ємним вмістом, так і більшими факторами повторюваності для відповідних площин ГЦК-решітки.



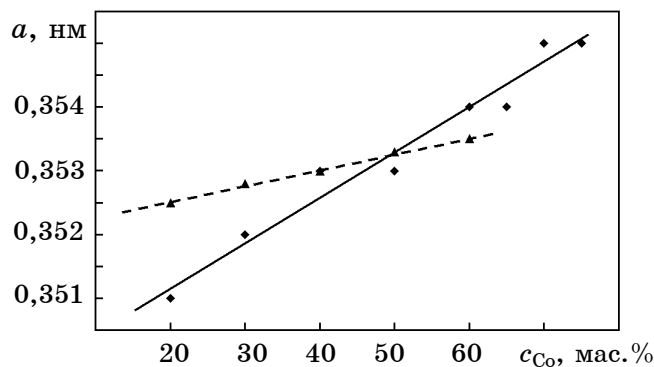
**Рис. 1** – Фазовий склад відпалених (а-в, д-е) та невідпаленої (г) плівок  $\text{CoNi}$ . Вміст  $\text{Co}$ : а – 10 мас.%; б – 30 мас.%; в – 70 мас.%; г, д – 80 мас.%; е – 90 мас.%

Для невідпалених зразків з  $c_{\text{Co}} \geq 80$  мас.% у повній відповідності з діаграмою стану спостерігаються лінії ГЦП-решітки. Це можна стверджувати за наявністю лінії (102), яка відсутня для ГЦК-решітки.

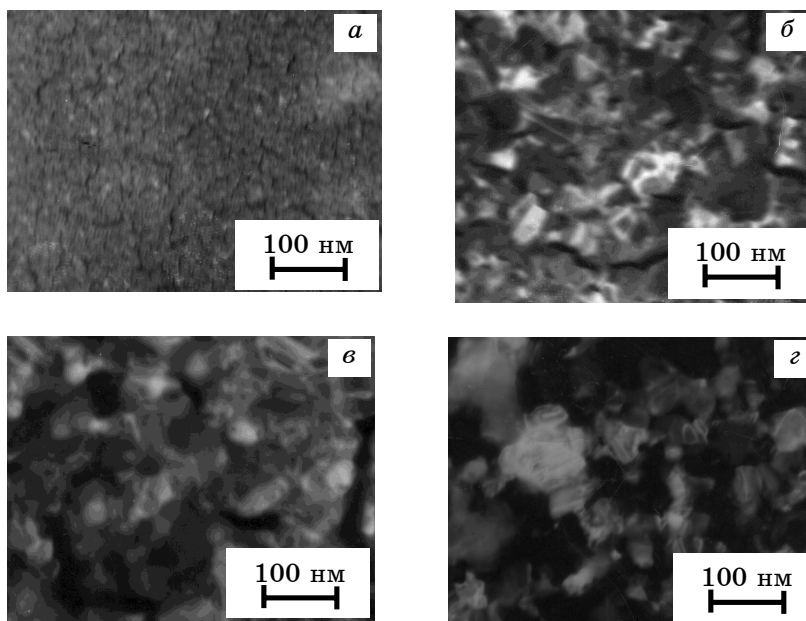
В результаті відпалювання в цих зразках спостерігається двофазний склад (ГЦК+ГЦП), при цьому інтенсивність ГЦП-відбивань помітно більша. Очевидно, при нагріванні зразків до 700 К в них відбувається фазовий перехід з утворенням високотемпературної ГЦК-фази. Однак, незважаючи на порівняно повільне охолодження, зворотний перехід повністю не проходить і у зразку залишається деяка кількість ГЦК-фази. Можливою причиною цього є розмірний фазовий ефект. Згідно з даними [11], в частинках  $\text{Co}$  малого розміру можливе існування ГЦК-фази при температурах, нижчих за температуру закінчення зворотного переходу. Внаслідок досить значного розкиду кристалітів за розмірами, на що вказують дані електронно-мікроскопічних досліджень для наших зразків, для частини менших зерен ( $L = 50-70$  нм) може залишатися стабільною ГЦК-фаза, тоді як у більших за розмірами кристалітах після охолодження утворюється ГЦП-фаза.

Збільшення концентрації атомів  $\text{Co}$  приводить до збільшення параметра ГЦК-решітки (рис. 2) за практично лінійним законом, тобто

для даної системи виконується правило Vegarda. Подібні результати (з врахуванням похибки визначення параметра) наведено в [12]. В цій роботі також відзначається розширення двофазних областей на фазовій діаграмі плівкових сплавів порівняно з масивними зразками, що спостерігається і у нашому випадку.



**Рис. 2** – Залежність параметру ГЦК-решітки від концентрації Co для сплавів CoNi.  $\blacklozenge$  – наші дані,  $\blacktriangle$  – за даними [12]



**Рис. 3** – Мікросструктура плівкових сплавів CoNi: а – типова структура невідпаленої плівки ( $c_{Co} = 70$  мас.%); б-г – структура плівок після термо-стабілізації (б –  $c_{Co} = 10$  мас.%; в –  $c_{Co} = 50$  мас.%; г –  $c_{Co} = 90$  мас.%)

Аналіз електронно-мікроскопічних знімків показує, що для невідпалених плівок спостерігається дисперсна структура з розміром

кристалітів менше 5 нм (рис. 3, а), що пояснює значну ширину дифракційних максимумів. В процесі термостабілізації спостерігається значне збільшення розмірів кристалітів. Проведений аналіз мікроструктури дає для середнього розміру кристалітів величину 110-200 нм (рис. 3, б-г).

### 3.2 Електропровідність тонких плівок CoNi

В процесі нагрівання при першому циклі термостабілізації для всіх зразків спостерігалось суттєве необоротне зменшення опору (рис. 4, а). Великі значення питомого опору осаджених на непідігріту підкладку плівок (на 2-3 порядки більші, ніж для масивних зразків) пов'язані з їх структурною недосконалістю та дисперсністю. Відпалювання зразків призводить до проходження в плівці рекристалізаційних процесів, збільшення розмірів кристалітів, результатом чого і є зменшення питомого опору. Для найтонших плівок ( $d < 30$  нм) це зменшення може сягати 50-100 разів, тоді як для більш товстих зразків опір зменшується

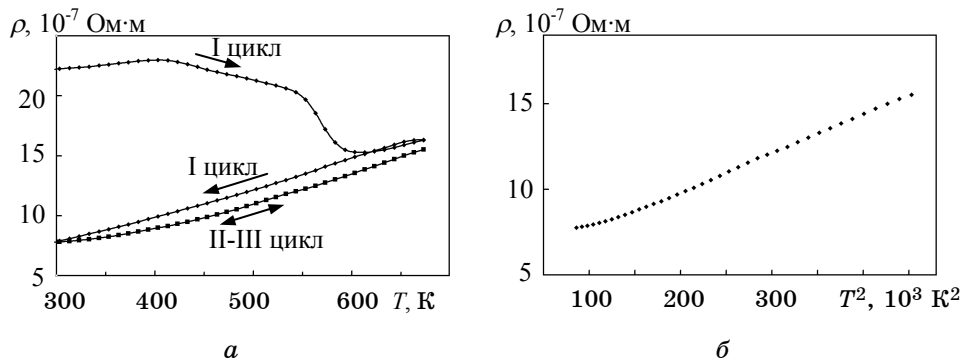


Рис. 4 – Типова залежність питомого опору від температури в процесі термостабілізації (а); та ж залежність (2-3 цикли) в спрямляючих координатах (б)

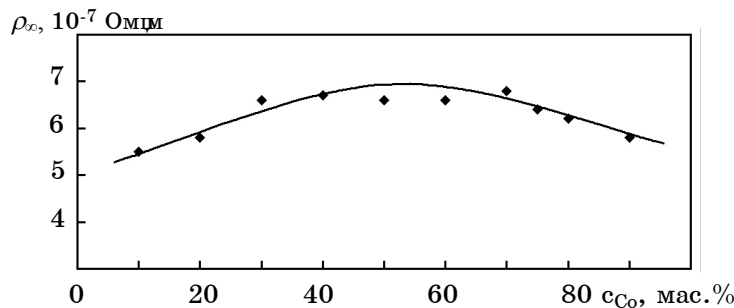


Рис. 5 – Концентраційна залежність питомого опору  $\rho_{\infty}$  для плівок сплаву CoNi

лише 5-10 разів. Під час подальшої термообробки (2-3 цикли) політерми опору практично співпадають. При цьому температурна залежність питомого опору плівок спрямляється в координатах  $\rho$ - $T^2$  (рис. 4 б), що є

характерним для феромагнітних металів [13] і пов'язується з електрон-магнетонною взаємодією.

Питомий опір плівок CoNi є розмірною залежною величиною, причому характер залежностей аналогічний одношаровим плівкам чистих металів. При збільшенні товщини ця величина прямує до асимптотичного значення, яке відповідає нескінченно товстій плівці ( $\rho_\infty$ ). На основі визначеної із залежностей  $\rho(d)$  величини  $\rho_\infty$  нами було побудовано концентраційну залежність  $\rho(c_{\text{Co}})$ . Як видно з рис. 5, зі зміною складу плівок питомий опір змінюється мало, проходячи через максимум. Схожа залежність одержана в роботі [14] для масивних сплавів CoNi. Слід відзначити, що значення  $\rho_\infty$  для плівок суттєво перевищують величину питомого опору масивних Ni, Co та їх сплавів ( $\rho_0 = (5 \div 7) \cdot 10^{-8}$  Ом·см).

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Згідно з результатами електронномікроскопічних та дифракційних досліджень, плівкові сплави CoNi після конденсації мають сильно дисперсну структуру з розміром кристалітів  $< 5$  нм.
2. Термостабілізаційна обробка приводить до збільшення середнього розміру кристалітів до 110-200 нм внаслідок рекристалізаційних процесів та супроводжується необоротним зменшенням питомого опору зразків під час I циклу нагрівання.
3. Плівки сплавів CoNi з концентрацією Co менше 70% мають однофазний склад з ГЦК-структурою, параметр решітки якої збільшується зі збільшенням вмісту Co. Подальше збільшення концентрації кобальту приводить після термостабілізації до утворення двофазної системи (тверді розчини CoNi з ГЦП та ГЦК-решітками).
4. Залежність питомого опору досліджених плівкових сплавів від температури характеризується квадратичною залежністю, яка є типовою для феромагнітних металів.
5. Досліджено залежність асимптотичного значення питомого опору  $\rho_\infty$  плівок від вмісту Co.

#### STRUCTURE AND ELECTROCONDUCTIVITY OF THE NANOCRYSTALLINE CoNi THIN FILM ALLOYS

*V.B. Loboda, V.O. Kravchenko, Yu.O. Shkurdoda*

Sumy State Pedagogical University,  
87, Romenska Str., 40002, Sumy, Ukraine  
E-mail: [vkravchenko@yandex.ru](mailto:vkravchenko@yandex.ru)

*A structure, phase composition and conductivity of CoNi thin film alloys, is investigated. In a process I cycle of heat treatment size of crystallites increase from approximately 5 nm to 110-200 nm. Films, containing less than 70 wt.% Co, have monophase composition with a FCC-lattice. There is a growth of lattice constant with the Co concentration increase, which can be described by the Vegard's rule. For the Co contents more than 75 wt.%, annealed films are included two phases FCC+HCP. Such a film alloys have a quadratic temperature dependence of resistivity, that is observed for the films of pure ferromagnetic metals as well. The concentration dependence of resistivity as a result of size dependences treatment is obtained.*

**Keywords:** THIN FERROMAGNETIC FILM, ALLOY, CRYSTAL STRUCTURE, PHASE COMPOSITION, RESISTIVITY.

### СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОЧНЫХ СПЛАВОВ CoNi

**В.Б.Лобода, В.А.Кравченко, Ю.А.Шкурдода**

Сумский государственный педагогический университет,  
ул. Роменская, 87, 40002, Сумы, Украина  
E-mail: [vkravchenko@yandex.ru](mailto:vkravchenko@yandex.ru)

*Исследованы структура, фазовый состав и электропроводность нанокристаллических пленок сплава CoNi. В процессе I цикла термостабилизации происходит увеличение размера кристаллитов от примерно 5 нм до 110-200 нм. Пленки, содержащие менее 70 масс.% Co, имеют однофазный состав с ГЦК-решеткой. При увеличении концентрации кобальта наблюдается увеличение параметра решетки, которое можно описать правилом Вегарда. При содержании Co свыше 75 масс.% отожженные пленки имеют двухфазный состав ГЦК+ГПУ. Пленкам данного сплава свойственна квадратическая зависимость удельного сопротивления от температуры, которая наблюдается и для пленок чистых ферромагнитных металлов. По результатам обработки размерных зависимостей построена зависимость удельного сопротивления от концентрации.*

**Ключевые слова:** ТОНКИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПЛЕНКИ, СПЛАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vassiliev, *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 66 (2002).
2. Л.И. Коссе, В.В. Зайцев, В.Г. Муненин, В.С. Карташов, Е.Д. Политова, М.А. Севостьянов, *ФММ* №2, 48 (1992).
3. M. Senda, Y. Nagai, *J. Appl. Phys.* **65** No8, 3157 (1989).
4. M. Volmer, J. Neamtu, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e265 (2007).
5. H. Maeda, *J. Appl. Phys.* **53** No5, 3735 (1982).
6. *Технология тонких пленок: Справочник* (Ред. Л. Майссела, Р. Глэнга) (М.: Сов. радио: 1977).
7. І.Ю. Проценко, *Технологія та фізика тонких металевих плівок* (Суми: Вид-во СумДУ: 2000).
8. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Приложения* (М.: Металлургия: 1971).
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* (Ред. Н.П. Лякишева) (М.: Машиностроение: 1996).
10. В.Г. Пушин, С.Г. Блинов, Л.И. Юрченко, *ФММ* **75** №3, 96 (1993).
11. А.И. Кузьменко, Т.А. Прокофьева, И.Е. Проценко, В.Г. Шамоля, Л.А. Яременко, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **8**, 1590 (1986).
12. С.В. Сухвало, *Структура и магнитные свойства магнитных пленок железо-никель-кобальтовых сплавов* (Минск: Наука и техника: 1974).
13. И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, А.В. Яременко, В.Б. Лобода, *УФЖ* **33** №6, 875 (1988).
14. О.В. Садырева Ю.Е. Лапшова, И.Г. Коршунов, С.Г. Талуц, В.Ф. Полев, В.И. Горбатов, *ФММ* **89** №2, 108 (2000) (O.V. Sadyreva, Yu.E., Lapshova, I.G., Korshunov, S.G. Taluts, V.F. Polev, V.I. Gorbatov, *Phys. Met. Metallogr.* **89** No2, 206 (2000)).