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 ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Fe I SiO

Магістрант гр. ЕПм.-91н

А.С. Пінчук

Науковий керівник канд. фіз.-мат. наук, доцент

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

J. Fifef-

І.М. Пазуха

І.Ю. Проценко

Суми – 2021

РЕФЕРАТ

Мета роботи полягає у експериментальному дослідженні електропровідності шаруватих структур на основі Fe та SiO та встановленні взаємозв'язку структурно фазового стану та електрофізичних властивостей магніто-неоднорідних плівок.

Для реалізації поставлених завдань використовувалися такі методи: почергова вакуумна конденсація компонент методом електронно-променевого випаровування; електронна мікроскопія та електронографія; методи теоретичного аналізу і узагальнення результатів.

Показано, що для свіжо сконденсованих та відпалених при температурах 400, 500, 600, 700 К шаруватих структур [Fe/SiO]₅із ефективними товщина ми $d_{\rm Fe} < 5$ нм та $d_{\rm SiO} = 5-6$ нм реалізується тунельний режим провідності в температурному інтервалі 290-700 К. Приз більшенні ефективної товщини шарів Е до 5нм величина ТКО (залишаючись від'ємною) зменшується за абсолютною величиною, наближаючись до нуля. При ефективній товщині б нм товщини шарівFe понад незалежно від діелектричних шарів спостерігається лише характерний для металів хід кривої $\rho(T)$ з додатним значенням ТКО. Після відпалювання за температури 800 К від'ємний знак ТКО зберігається лише для плівок з ефективною товщиною шарів Fe до 3 нм.

Робота представлена на 35 сторінках, включаючи 19 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури з 18 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ШАРУВАТІ СТРУКТУРИ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ПИТОМИЙ ОПІР, ТЕРМІЧНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН

ì

3MICT

| ВСТУП |
|---|
| РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ І ТЕМПЕРАТУРНИЙ |
| КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ |
| ОГЛЯД) 6 |
| 1.1 Електрична провідність і температурний коефіцієнт опору дво- |
| табагатошарових плівок 5 |
| 1.2 Залежність електропровідності металів від температури 10 |
| 1.3 Зміна електричних властивостей при фазовихпереходах 14 |
| РОЗДІЛ 2.МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ |
| ШАРУВАТИХ СТРУКТУР 16 |
| 2.1 Методика формування шаруватих плівкових систем 16 |
| 2.2 Методика дослідження електрофізичних властивостейОшибка! Закладка не о |
| 2.3 Методика проведення електронографічних дослідженнь 20 |
| РОЗДІЛ З.РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ |
| ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР [FE/SIO]5 22 |
| 3.1 Структурно-фазовий стан багатошарових плівок [Fe/SiO]5Ошибка! Закладка не с |
| 3.2 Розмірні ефекти в електропровідності |
| 3.3 Температурні ефекти в електропровідності 29 |
| ВИСНОВКИ |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ |

ВСТУП

На сьогодні одним з важливих напрямів сучасної фізики твердого тіла є дослідження нанорозмірних, магніто-неоднорідних матеріалів. Властивості таких плівок, як правило, значно відрізняються від властивостей масивних та однорідних плівкових матеріалів. Обмеження розмірів плівкових об'єктів в одному з напрямів приводить до появи так званих розмірних ефектів, які в масивних об'єктах слабо виражені або взагалі не спостерігаються. Ці явища пов'язані з порушенням співвідношення між розмірами зовнішньої поверхні і об'ємом зразка, характерного для масивного матеріалу [1].

Завдяки суттєвому прогресу фізики і вакуумної техніки надвисокого вакууму стало можливим проводити експеримент в добрих вакуумних умовах, що дозволило створити методики приготування та дослідження достатньо чистих зразків із наперед заданими і відтворюваними структурою і фізичними характеристиками. Внаслідок того, що властивості плівок суттєво залежать від перебігу процесів на їх поверхні, тонкі плівки виявились зручними об'єктами для експериментального дослідження механізмів утворення конденсованого стану речовини, для виявлення зонної енергетичної структури твердих тіл та їх поверхні, механізмів переносу заряду в при поверхневих ділянках [2].

Вивчення фізичних явищ, що протікають в магніто-неоднорідних плівках, обумовлено рядом причин:широкими перспективами практичного використання плівок з можливістю отримання інформації, необхідної для вирішення окремих важливих проблем фізики твердого тіла і фізики поверхні;можливість розробки на основі магніто-неоднорідних плівок різноманітних датчиків фізичних величин (температури, деформації, магнітного поля і т. д.).

Мета роботи полягає у експериментальному дослідженні електропровідності шаруватих структур на основі Fe та SiO та встановленні взаємозв'язку структурно фазового стану та електрофізичних властивостей магніто-неоднорідних плівок.

Результати роботи були представлені на науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2021».

РОЗДІЛ 1

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ І ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ ПЛІВКОВИХ ЗРАЗКІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Електрична провідність і температурний коефіцієнт опору дво- та багатошарових плівок

При отримані загальних виразів для електропровідності і температурного коефіцієнту опору (ТКО) металевих двошарових плівкових систем, враховувалося розсіювання електронів провідності на зовнішній поверхні плівки, на межі поділу шарів та на межах зерен. Провівши аналіз залежності питомої провідності і ТКО від товщини верхнього шару можна зробити висновок, що зерномежове розсіювання може по-різному впливати на дані залежності. Це пов'язано із змінами процесів дифузного розсіювання електронів на межі поділу шарів порівняно з розсіюванням на зовнішній поверхні базового шару без покриття

На першій стадії росту верхнього шару він являє собою острівцеві плівку, потім відбувається поступове збільшення острівців до утворення суцільної плівки. Такий підхід призводить до зміни розмірної залежності питомої провідності для систем з дуже тонким верхнім шаром порівняно із залежністю для питомої провідності суцільної двошарової системи [1]. Крім того, використання такого підходу дозволяє отримати краще узгодження з експериментальними даними.

Відомо, що електропровідність металевих плівок залежить від співвідношення між товщиною плівки і середньою довжиною вільного пробігу електронів. Провідність зменшується із зменшенням товщини плівки. Таким чином, очевидно, що в процесі росту металевої плівки можна очікувати тільки збільшення провідності(або відповідне зменшення опору (рис. 1.1)). Як результат величина ТКО також буде зростати (рис. 1.2). За певних умов для металевих двошарових плівок може спостерігатися протилежний ефект.



Рис. 1.1 – Залежності питомого опору від розміру тонких плівок Ni, Cr (a), Sc, V (b), Cu, Mo (c), Co, Ti (d). Адаптовано з роботи [3]



Рис. 1.2 – Розмірні залежності ТКО для тонких плівок Ni, Cr (a), Sc, V (б), Cu, Mo (в), Co, Ti (г). Адаптовано з роботи [3]



Рис. 1.3 – Якісні розмірні залежності ТКО для тришарових плівок: $\beta_{\infty 3} > \beta_{\infty 2} > \beta_{\infty 1}$ (a); $\beta_{\infty 3} < \beta_{\infty 2} < \beta_{\infty 1}$ (б) і коливальні залежності (в, г) (β_{g} – ТКО зразку при d $\rightarrow \infty$ [3]



Рис.1.4 – Якісні розмірні залежності ТКО для багатошарових плівкових систем [3]

У процесі конденсації верхнього шару на базовий, провідність спочатку зменшується, потім проходить через мінімум і, нарешті, зростає із збільшенням товщини верхнього шару. Така поведінка свідчить про те, що наявність верхнього шару призводить до змін у процесах розсіювання, які відбуваються на зовнішній поверхні базового шару. Даний ефект настільки значний, що результуюче зменшення провідності на першому етапі формування верхнього шару значно більше, ніж збільшення провідності, пов'язане із збільшенням загальної товщини плівки [1-5]. Таким чином, очевидно, що структурні зміни на інтерфейсі і шорсткість зовнішньої поверхні верхнього шару можуть бути виявлені в процесі вимірювання електричного опору. Якісні розмірні залежності ТКО для тришарової плівки та багатошарової плівкової системи представлені на рис. 1.3 та 1.4 відповідно. Таким чином, величина залежності ТКО багатошарової плівкової системи має коливальний характер. Значення ТКО як збільшується, так і зменшується. При збільшенні товщини, має тенденцію до асимптотичного значення $\beta_{\rm g}$. Матеріали кожного шару можна вибрати, оскільки значення ТКО буде лише збільшуватися або зменшуватися.

Для теоретичного аналізу експериментальних даних були запропоновані деякі спрощені теоретичні моделі. Модель Лукаса для системи двох суцільних шарів, який враховує механізми розсіювання електронів в об'ємі обох шарів, а також розсіювання електронів провідності на зовнішніх поверхнях. Вважалося також, що інтерфейс не взаємодіє з електронами. Мітчінсон і Прінгле, скориставшись моделлю Лукаса провели теоретичний опис двошарової системи, яка складається з суцільного нижнього шару та острівцевого верхнього, врахувавши експоненціальну залежність між середньою товщиною верхнього шару і загальною площею нанесеного покриття. Розвиваючи підхід Лукаса, Безак та ін. розглядають інтерфейс як потенціальний бар'єр і, як результат, враховують розсіювання електронів на межі поділу. На жаль, запис граничних умов для функцій розподілу електронів веде до висновку, що рівноважний розподіл функцій в обох шарах ідентичний, і, отже, потенціальний бар'єр не може існувати [2, 3]. На основі описаної вище моделі Хатер отримав вирази для теплопровідності і коефіцієнта Пелт'є для металевих двошарових плівкових систем. Бергман також провів розрахунки для двошарових систем, що складається з товстого металевого базового шару та тонкого покриття. При цьому ним було враховано розсіювання електронів провідності на інтерфейсі, а розсіювання на зовнішніх поверхнях виключно дифузне. Дімміх і Варкуш узагальнили праці Лукаса, зважаючи на той факт, що розсіювання може також відбуватися на межі поділу шарів. Вони охарактеризували цей процес, використавши ймовірності проводження електронів через інтерфейс та відбиття від нього.

1.2 Залежність електропровідності металів від температури

Питома електропровідність металів і сплавів залежить від температури. Як правило, електропровідність зменшується з підвищенням температури. Для опису температурної залежності електропровідності необхідно розглянути механізми розсіювання електронів при протіканні струму в провіднику:

– розсіяння електронів на локальних нерухомих (статичних) центрах (дефектах кристалічної решітки);

– розсіяння електронів тепловими коливаннями гратки – фононами;

- розсіяння електронів на зовнішніх поверхнях;

- розсіяння електронів на межах зерен.

В міру незалежності цих процесів ефективна частота зіткнень дорівнює сумі частот зіткнень чотирьох процесів, тобто $1/\tau_{e\phi} = 1/\tau_{de\phi} + 1/\tau_{de} + 1/\tau_{d} + 1/\tau_{gb}$. Це приводить до правила Матіссена [6] згідно з яким повний питомий електроопір

$$\rho_{\Pi} = \rho_{3a\pi} + \rho_{\phi o H} + \rho_{d} + \rho_{gb} \tag{1.1}$$

де $\rho_{3a\pi}$ - не залежний від температури *T* залишковий питомий електроопір, пов'язаний з чистотою і технологією отримання зразка металу і тим менше, чим досконаліше зразок; $\rho_{\phi o \mu}$ - питомий електроопір ідеальних граток металу, обумовлене розсіянням на фононах і від того сильно залежний від температури.

Відношення $R_{\pi}/R_{3a\pi} = \rho_{\pi}/\rho_{3a\pi}$ є характеристикою якості і чистоти металу і часто використовується в технічних і дослідницьких цілях. В цьому випадку зазвичай визначають відношення електроопору зразка при кімнатній і гелієвій температурах $R_{293K}/R4$, 2К. Для досконалих монокристалів високої чистоти це відношення досягає значень 10⁵[7].

Для аналізу температурної залежності електропровідності представляютьвираз (1.1) у виді

$$1/\sigma = 1/\sigma_{\rm de\phi} + 1/\sigma_{\rm \phiou}(T) + 1/\sigma_{\rm d} + 1/\sigma_{\rm gb}$$
 (1.2)

де перший член визначає електропровідність, обумовлену розсіянням електронів на дефектах і домішкових атомах, а другий–на фононах[8].

Розглянемо зміну електропровідності в ділянці високих температур(вище за характеристичну температуру Дебая, коли основне значення має розсіяння електронів на фононах. Кожен атом гратки здійснює хаотичне коливання біля положення рівноваги, залишаючись в межах сфери з радіусом, рівним амплітуді коливань атомів *a*. Площа поперечного перерізу цієї сфери, рівна $S = \pi a^2$, можна прийняти за переріз розсіяння атома, що коливається: електрон, проходячи через провідник і потрапляючи в один з таких дисків, буде розсіюватись. За інших однакових умов вірогідність попадання електрона в подібний диск буде, очевидно, пропорційна площі диска, а довжина вільного пробігу електрона обернено пропорційна до цієї площі: $l \sim 1/S \sim 1/a^2$.

Енергія атома, що коливається, пропорційна квадрату амплітуди коливань: $E \sim a^2$. З іншого боку, середня енергія атомів, що здійснюють теплові коливання в твердому тілі, пропорційна абсолютній температурі тіла: $E \sim T$. Тому в області високих температур довжина вільного пробігу електронів, обумовлена розсіянням на теплових коливаннях грат, має бути обернено пропорційна до температури тіла $l \sim 1/T$. При даних температурах можна вважати, що фонони мають такі високі середні імпульси, що вже в одиничних актах зіткнення електронів з ними електрони практично повністю втрачають

швидкість в первинному напрямі. Тоді електропровідність металу в ділянці високих температур повинна мати таку ж залежність від температури, що і довжина вільного пробігу $l:\sigma \cong \sigma_{\phi o H} \sim T^{-1}$. Таким чином, на ділянці високих температур, в якій основне значення має розсіяння на фононах, електропровідність металів обернено пропорційна до температури.

На ділянці низьких температур ($T \ll \theta_D$) основне значення має розсіяння на іонізованих домішкових атомах. Розсіяння полягає в тому, що домішки відхиляють електрони, що проходять поблизу них, і тим самим зменшують швидкість їх руху в початковому напрямі. Таким чином, електропровідність металів в ділянці низьких температур, обумовлена розсіянням на іонізованих домішках, не залежить від температури. Це повністю відповідає правилу Матіссена [9].

Ми розглянули випадок, коли в ділянці низьких температур основне значення має розсіяння на іонізованих домішкових атомах. Проте для дуже чистих металів, що містять малу кількість домішок, основним механізмам розсіяння електронів в ділянці низьких температур може виявитися розсіяння на фононах.

З теорії Дебая для теплоємності відомо, що при $T \ll \theta_D$ число фононів(центрів розсіяння) $n_{\phi_{OH}} \sim T^3$. Середня довжина вільного пробігу

$$l \sim \frac{1}{n_{\phi_{OH}}} \sim T^3 \tag{1.3}$$

Ефективність розсіяння електронів на фононах також залежить від температури.

Точний характер взаємодії між коливаннями атомів і електронів провідності для випадку низьких температур можна встановити лише за допомогою методів квантової статистики. При цьому для питомого електроопору отримуємо вираз (формула Блоха-Грюнайзена)

$$\rho_{\phi_{OH}} = \frac{KT^5}{A\theta_D^6} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{4x^2}{e^x} dx \tag{1.4}$$

де *К* - постійна, пов'язана з питомим об'ємом; θ_D - характеристична температура Дебая, *А* - атомна маса.

Для високих температур $T / \theta_D \ge 1$: $\rho_{\phi_{OH}} \approx KT / 4A \theta_D^2$.При низьких температурах $T / \theta_D <<1$ інтеграл прямує до постійного значення і опір пропорційний T^5 : $\rho_{\phi_{OH}} \approx 124,4$ KT $^5/A\theta_D^2$. Дійсно, для металів з поверхнею Ферми, близькою до сферичної, закон T^5 починає виконуватися при $T/\theta_D < 0,1$. Прикладом таких металів є лужні метали. Для металів із складною поверхнею Ферми цей закон починає виконуватися при набагато нижчих температурах. Як було показано вище, при високій температурі опір чистих металів збільшується прямо пропорційно температурі:

$$\rho_{\rm t} = \rho_{\rm o} (1 + \alpha \, (t - t_o)) \tag{1.5}$$

де α - температурний коефіцієнт електричного опору [6-9].

Для усіх чистих металів, за винятком перехідних, $\alpha \approx 0,004$. Перехідні метали, і особливо феромагнетики, мають більш високе значення α (близько 0,01). У таблиці 1.1 наводяться довідкові дані за електричними властивостями і характеристичними температурами Дебая ряду чистих металів[11]. У більшості перехідних металів (включаючи лантаніди і актиноїди) при температурі $T < \theta_D$ температурна залежність електроопору описується як T^n ,

Таблиця 1.1

Питомий електроопір *ρ*, температурний коефіцієнт опору *β* при 0 К і характеристична температура *θ*_D ряду металів [11]

| Характеристика | Метал | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|------|------|-----|------|------|-----|
| | Al | Be | W | Fe | Cu | Mo | Ti |
| <i>ρ</i> , 10 ⁻⁹ Ом∙м | 2.50 | 3.2 | 4.89 | 8.6 | 1.55 | 5.03 | 42 |
| β, 10 ⁻⁵ K ⁻¹ | 460 | 900 | 510 | 651 | 433 | 473 | 546 |
| $	heta_D, 	ext{K}$ | 433 | 1481 | 383 | 477 | 347 | 423 | 420 |

де n = 2-5,3. У перехідних металах при низьких температурах разом з розсіянням електронів на теплових коливаннях решітки діють і інші механізми розсіяння. Можливим механізмом являється перехід валентних s- електронів на d-рівень тоді в температурній залежності з'являється член T^3 . У багатьох перехідних металів залежність електроопору описується виразом виду $AT^2 + BT^5$, де A і B - постійні. Поява квадратичного члена обумовлене розсіянням електронах.

У феромагнітних металів і сплавів температурна залежність електричного опору має додаткові аномалії, обумовлені наявністю спонтанної намагніченості. У Fe, Co, Ni феромагнітні аномалії стають помітними при температурах близько $0,25\theta_{\rm K}$, де $\theta_{\rm K}$ - точка Кюрі. Вище за точку Кюри електроопір змінюється нормальним чином, як у парамагнітних металів[12].

1.3 Зміна електричних властивостей при фазових переходах

Залежність електричних властивостей від фазового і структурного станів гомогенних і гетерогенних сплавів дозволяє вирішувати ряд наукових і практичних завдань металознавства і фізики металів експериментальним шляхом. Одним з важливих напрямів в таких дослідженнях є вивчення фазових перетворень різного типу за допомогою виміру електричних параметрів.

Магнітні перетворення вносять помітний ВПЛИВ на електричні властивості. Так, у феромагнітних металів температурна залежність електричного опору має додаткові аномалії, обумовлені наявністю спонтанної намагніченості. У заліза, кобальта, нікеля феромагнітні аномалії стають помітними при температурі близько $0,25\theta_{\rm K}$, де $\theta_{\rm K}$ - температура точки Кюрі. Вище за точку Кюрі електроопір змінюється нормальним чином, як у парамагнітних металів. При температурі плавлення Т_{пл} електричний опір рідкого металу в 1,5-2 рази більший, ніж кристалічного, що можна пояснити порушенням строгого порядку атомів при плавленні, а також деякою зміною міжатомного зв'язку. Електроопір суми при плавленні на відміну відкласичних металів зменшується. Це пов'язано з тим, що в твердому стані сурма має гратку з вираженим ковалентним зв'язком. При плавленні цей зв'язок руйнується і змінюється на металічний, що до падіння електроопору.

Метод вимірювання електроопору був застосований для вивчення ізотермічного розпаду аустеніту за допомогою побудови ізотерм електричного опору при різних температурах розпаду. Аналіз результатів застосування магнітного і електричного методів дозволив зробити висновок, що моменти початку і кінця перетворення краще і точніше фіксуються електричним методом[9-14].За допомогою вимірювання електропровідності можна вивчати не лише внутрішні перетворення (загартування, ізотермічний розпад аустеніту тощо), але і явища, які виникають при дисперсному твердненні сталей і сплавів, не зазнають алотропічного перетворення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

2.1 Методика формування шаруватих плівкових систем

Для формування шаруватих структур на основі феромагнітних і діелектричних матеріалів, як правило, використовуються різні методи, що дозволяють реалізувати пошарове осадження на підкладку металевої та діелектричної компоненти (магнетронне, іонно-променеве, резистивне тощо.

У даній роботі для формування шаруватих структур на основі Fe та SiO був використаний метод пошарової електронно-променевої конденсації у вакуумі установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери ~10⁻⁴ Па) на ситалові підкладки за кімнатної температури (рис. 2.1.). Товщина магнітних шарів d_{Fe} змінювалася у межах від 5 до 10 нм, а товщина діелектричних прошарків становила $d_{\text{SiO}} = 2$ нм.

Контроль товщини шарів здійснювався «insitu» методом кварцового резонатора з точністю 10 %. Для забезпечення необхідної термостабільності використовували кварц РГ-08 із низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення при кімнатних температурах. Частота вихідного сигналу вимірювалась частотоміром побудованим на мікроконтроллері АТ mega 328, який має можливість передачі даних на персональний комп'ютер через послідовний інтерфейс USB. Для кращої візуалізації та контролю товщини осаджуваного матеріалу було використано програмне забезпечення у середовищі програмування Arduino. Метою використання даної програми була реалізація розрахунку миттєвої швидкості конденсації, загальної товщини та Для концентрації компонент. роботи програмно-апаратного комплексу необхідно лише ввести у відповідні графи густину вихідних матеріалів, під'єднати дроти до кварцевих резонаторів, подати живлення до приладу та натиснути кнопку Start/restart.



Рис. 2.1. Схема робочої камери установки ВУП-5М: 1 –підкладкотримач; 2 – кварцевий резонатор; 3 – термопапа для контроля температури підкладки; 4 – електронно-променева гармата



Рис. 2.2. Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків [Fe/SiO]₅

Вибір товщин шарів зумовлений тим, що при формуванні зразків ставилася задача отримати композитні матеріали типу феромагнетикдіелектрик [Fe/SiO]_n, де n – кількість повторів бішару (у даній роботі n = 5) з ультра тонкими шарами. Зразок у даному випадку складається із наногранул Fe, між якими формуються канали з SiO (див. рис. 2.2). Причина сегрегації SiO на поверхні гранул феромагнітного матеріалу згідно з полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія діелектричного матеріалу менша ніж у феромагнітного.

2.2 Методика дослідження електрофізичних властивостей

З метою експериментального дослідження електропровідності та впливу температурного ефекту на величину магнітоопору, досліджувані зразки проходили термообробку за схемою «нагрівання – витримка за температури 400, 500, 600 та 700 К протягом 15 хв. – охолодження». На рисунку 2.3. показано розміщення системи нагрівач-зразок-електричні контакти у камері вакуумної установки ВУП-5М.

Плівкові зразки відпалювались зі швидкістю нагріву-охолодження 5 К/хв. Контроль температури забезпечувався цифровим вольтметром VT-70B за допомогою хромель-алюмелевої термопари. Точність вимірювання складала \pm 5К. У процесі нагрівання фіксувалася зміна величини опору і на основі отриманих даних будувалися температурні залежності опоруR(T). Оскільки для плівкових матеріалів необхідно враховувати розмірний фактор то були проведені розрахунки величини питомого опору за співвідношенням:

$$\rho = R \frac{ad}{l},\tag{2.1}$$

де *R* – питомий опір, *a*, *l*, *d* – ширина, довжина та товщина плівкового зразка відповідно.



Рисунок 2.3 – Вакуумна камера приладу ВУП – 5М:1 – вакуумна камера; 2 – електроди; 3 – термопара; 4 – мідний столик; 5 – притискні контакти; 6 – зразок; 7 – керамічна ізоляція; 8 – екрани

На основі розрахункових даних величини питомого опору будувалися відповідні температурні залежності $\rho(T)$. Для обробки інформації було застосовано програмний продукт OriginPro 8.5.1. На основі експериментальних даних проводилися розрахунки термічного коефіцієнту опору для всіх досліджуваних зразків та будувалися залежності $\beta(T)$.

Величина інтегрального ТКО розраховувалася за наступним співвідношенням:

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} \tag{2.2}$$

Для розрахунків величини ТКО та побудови температурних залежностей термічного коефіцієнту опору були використані дані експериментальні дані для другого циклу охолодження.

На останньому етапі роботи будувалися розмірні залежності питомого опору та ТКО $\rho(d)$ та $\beta(d)$.

2.3 Методика проведення електронографічних дослідженнь

Структурно-фазовий стан систем досліджувався методом просвічуючої електронної мікроскопії та електронографії, застосовувався прилад ПЕМ-125К.

При розшифровці електронограм використовують п'ять рівнянь електронографії. Перше співвідношення пов'язує кут розсіювання з довжиною хвилі та міжплощинними відстанями (закон Бреггів) [16]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad (2.2)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань (*hkl* – індекси Міллера); θ – кут відбиття; n – порядок відбиття хвилі; λ – довжина хвилі.

Діаметр дифракційного кільця зі сталою приладу (*C*) пов'язує між собою друге співвідношення, яке можна отримати із геометрії рис. 2.3 (співвідн. 2.3). Для визначення сталої приладу використовують електронограми від еталону (співвідн. 2.4) [16]:



Рис. 2.3. Схема утворення електронограми. Адаптовано із роботи [16]

$$C = D_{hkl} \cdot d_{hkl} \tag{2.4}$$

21

Третім рівнянням може бути т.зв. квадратична форма, для кубічної сингонії:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2},$$
(2.5)

Звідси випливають останні рівняння, які застосовувалися у розшифровці електронограм від невідомого зразка з ГЦК-решіткою [16]:

$$\frac{1}{d_{h_1k_1l_1}^2} : \frac{1}{d_{h_2k_2l_2}^2} : \frac{1}{d_{h_3k_3l_3}^2} : \dots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots .$$
(2.6)

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} , \qquad (2.7)$$

де а-параметр решітки.

РОЗДІЛ З

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР[Fe/SiO]5

3.1 Структурно-фазовий стан багатошарових плівок [Fe/SiO]5

Для коректного трактування результатів дослідження електропровідності шаруватих структур на основі Fe та SiO були проведені їх електронномікроскопічні дослідження. На рис. 3.1 наведені мікрознімки кристалічної структури та електронограми (на вставці) від свіжо сконденсованих та відпалених при температурі 800 К шаруватих структур [Fe(d_{Fe})/SiO(5)]₅ з товщиною шарів Fe $d_{\text{Fe}} = 10$ нм і 4 нм. Як видно з рисунка для структур з ефективною товщиною $d_{\rm Fe} = 10$ нм фіксуються добре виражені дифракційні кільця, характерні для кристалічних структур (рис. 3.1а) які відповідають об'ємно-центрованому кубічному(ОЦК) Fe. Середній розмір зерен складає від 10 до 15 нм. У той же час картини дифракції електронів для структур $[Fe(d_{Fe})/SiO(5)]_{53} d_{Fe} = 4$ нм є дифузними, що вказує на малі розміри частинок Fe (3 – 5 нм). Це підтверджується електронно-мікроскопічними зображеннями, представленими на рисунку 3.1 б. Очевидно, що зразки складаються з наночастинок Fe рівноосної форми, розділених каналами SiO. Середній розмір частинок становить близько 3-4 нм, а проміжки між ними утворюють канали шириною 1-2 нм. Дифракційні максимуми, які відповідають кристалічному SiO не були виявлені, що говорить про аморфний стан SiO. Отже, при зменшенні ефективної товщини шарів Fe від 10 до 4 нм відбувається перехід від шаруватої структури до гранульованої.

Розглянемо результати впливу умов термообробки на структурнофазовий стан досліджуваних зразків. Слід відмітити, що вплив відпалювання на фазовий стан структур [Fe($d_{\rm Fe}$)/SiO(5)]₅/П суттєво залежить від ефективної товщини шарів Fe. Для систем з $d_{\rm Fe} = 10$ нм відпалювання до 800 К стимулює процес рекристалізації, і як наслідок, дифракційні кільця стають більш чіткими.



Рис. 3.1 – Кристалічна структура та електронограми від свіжосконденсованих (а,б) та відпалених при температурі 800 К шаруватих структур [Fe(d_{Fe})/SiO(5)]₅/П з $d_{\text{Fe}} = 10$ нм (а, в) і 4 нм (б, г)

Фазовий стан при цьому не змінюється (рис. 3.1в). Середній розмір кристалітів зростає до 25-30 нм. Для систем з $d_{\rm Fe} = 4$ нм на дифракційних картинах фіксуються два додаткових дифракційних максимуми низької інтенсивності,що належать ГЦК-FeO. При цьому всі дифракційні максимуми, що відповідають ОЦК-Fe, теж стають більш чіткими внаслідок збільшення розмірів частинок Fe. Це добре узгоджується з результатами електронномікроскопічних досліджень (рис. 3.1г). Після відпалювання при температурі 800 К середній розмір частинок і каналів між ними збільшуються до 7-10 і 2-3 нм відповідно.

3.2 Розмірні ефекти в електропровідності

Фізичні властивості плівок «феромагнітний шаруватих типу метал/діелектрик» суттєво залежать від товщини як шарів металу, так і шарів діелектрика. Це особливо проявляється на залежностях електроопору та ТКО від ефективної товщини шарів. Розглянемо спочатку особливості залежності питомого електричного опору ρ від ефективної товщини шарів Fe d_{Fe} за умови фіксованої товщини діелектричних шарів ($d_{SiO} = 5$ нм). На рис. 3.2 в якості ілюстрації наведені залежності $\rho(d_{\rm Fe})$ для структури [Fe/SiO]₅. Як видно з рисунка, питомий опір як для свіжо сконденсованих структур, так і відпалених при температурах 400, 500 та 800 К монотонно зменшується зі збільшенням ефективної товщини шарів Fe. Максимальне значення *р* фіксується для свіжо сконденсованих структур при мінімальній товщині шарів Fe ($d_{\text{Fe}} = 4$ нм) і складає значення 1,7·10⁻⁴Ом·м. При товщині шарів Fe $d_{\text{Fe}} = 10$ нм питомий опір досягає мінімального значення, яке для відпалених при температурі 800 К структур складає значення 9·10⁻⁷Ом·м. Відносно великі значення ρ навіть для плівок відпалених при температурі 800 К можна пояснити тим, що в шаруватій плівці металеві шари знаходяться у нано кристалічному стані, що призводить до підвищеного впливу розсіяння електронів провідності на дефектах і границях зерен [17, 18].



Рис. 3.2. Розмірна залежність питомого опору для свіжосконденсованих (1) та відпалених за температури 400 (2), 500 (3) та 800 (4) К шаруватих структур [Fe(d)/SiO(5)]₅

більш детального аналізу режимів провідності досліджуваних Для шаруватих структур розглянемо розмірні залежності ТКО $\beta(d_{\rm Fe})$, які наведені на рис. 3.3. Усі залежності $\beta(d_{\rm Fe})$ носять монотонний характер і величина ТКО зростає зі збільшенням ефективної товщини шарів Fe. Слід зазначити, що при $d_{\rm Fe} < 5$ нм для свіжо сконденсованих та відпалених при температурах 400, 500, 600, та 700 К ТКО набуває від'ємних значень. Винятком є лише системи, відпалені за температури 800 К, для яких при $d_{\rm Fe} = 4$ нм значення ТКО є близьким до нуля. Отже, для даних шаруватих структур можна говорити про три режими провідності – металевий, перехідний та діелектричний. Процеси електро переносу у металевому режимі обумовлені провідністю по металевих шарах і визначаються розсіянням електронів провідності на границях зерен, домішках і фононах. Цей режим реалізується, коли плівки складаються з електрично суцільних металевих шарів. У діелектричному режимі провідність визначається термічно активованим тунелюванням електронів між розділеними прошарком діелектрику металевими частинками. Цей механізм є типовим для керметних плівок із концентрацією металевої фази нижче порогу перколяції. У перехідному режимі провідність є сумішшю двох наведених вище механізмів – металевої провідності у металевих шарах і тунелювання між окремими



Рис. 3.3. Розмірна залежність ТКО для відпалених за температури 400 (1), 500 (2) та 800 К (3) шаруватих структур [Fe(d)/SiO(5)]₅



Рис. 3.4. Розмірна залежність питомого опору для свіжосконденсованих шаруватих структур [Fe/SiO(d)]₅ (1 – d_{Fe}= 5 нм, 2 – d_{Fe}= 10 нм)

металевими кластерами, що розділені тонким прошарком діелектрика. У цьому режимі може спостерігатись як додатній, так і від'ємний температурний коефіціент опору.

Розглянемо тепер особливості залежностей питомого електричного опору ρ від ефективної товщини діелектричних шарів SiO за умови фіксованої товщини металевих шарів ($d_{\text{Fe}} = 5$ нм та $d_{\text{Fe}} = 10$ нм), які наведені на рис. 3.4 та рис. 3.5. Ці залежності як у випадку свіжо сконденсованих структур, так і відпалених за температури 800 К також носять монотонний характер, але ρ зростає при збільшенні d_{SiO} , сягаючи значення $1,5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м для плівок із $d_{\text{SiO}} = 6$ нм та $d_{\text{Fe}} = 5$ нм (рис. 3.4 крива 1). Для структур з $d_{\text{Fe}} = 10$ нм питомий опір слабо залежить від товщини діелектричних шарів і при $d_{\text{SiO}} = 6$ нм сягає значення 10^{-5} Ом·м (рис. 3.3 крива 2). Відповідно значення ТКО (рис. 3.5 та рис.3.7) для всіх досліджуваних зразків зменшуються при збільшенні d_{SiO} .



Рис. 3.5. Розмірна залежність ТКО для свіжосконденсованих шаруватих структур [Fe/SiO(d)]₅ (1 – d_{Fe}= 5 нм, 2 – d_{Fe}= 10 нм)



Рис. 3.6. Розмірна залежність питомого опору для відпалених за температури 800 К шаруватих структур [Fe/SiO(d)]₅ $(1 - d_{Fe} = 5 \text{ нм}, 2 - d_{Fe} = 10 \text{ нм})$



Рис. 3.7. Розмірна залежність ТКО для відпалених за температури 800 К шаруватих структур [Fe/SiO(d)]₅ (1 – d_{Fe}= 5 нм, 2 – d_{Fe}= 10 нм)

3.3 Температурні ефекти в електропровідності

Експериментально й теоретично було показано [20], що для керметних плівок перколяційні параметри чутливі до топології провідної фази – розмірності системи, розподілу розмірів частинок, тенденції до формування специфічних структур тощо. Відповідно і для шаруватих структур питомий опір та ТКО будуть визначатися цими параметрами. Найбільш ефективним впливом на зазначені параметри є вакуумне відпалювання. Тому були отримані залежності питомого опору та ТКО від температури відпалювання. На рис. 3.8 та рис. 3.9 наведені залежності питомого опору та ТКО від температури відпалювання для шаруватих структур із різною товщиною шарів Fe та фіксованою товщиною діелектричних шарів ($d_{SiO} = 5$ нм). Відпалювання зразків при температурі 400 та 500 К приводить до незворотного зменшення питомого опору незалежно від d_{Fe}. Причиною цього є удосконалення кристалічної структури металевих шарів (заліковування дефектів кристалічної структури). При збільшенні температури відпалювання до 600 К для структур із $d_{\rm Fe} = 5$ нм фіксується незначне зростання ρ . При цьому для систем із $d_{\text{Fe}} = 10$ нм питомий опір продовжував зменшуватися при збільшенні температури відпалювання. Варто зауважити, що після термообробки при температурах 600, 700 та 800 К можливе суттєве зменшення опору діелектричних шарів за рахунок легування домішками. Причину ж збільшення питомого опору для плівок із тонкими шарами Fe після відпалювання за температур 600, 700 та 800 К можна пояснити наступним чином. Можливо, що вже у вихідному стані шари Fe при $d_{\rm Fe} < 5$ нм є структурно не суцільними. Підтвердженням цього є тунельний режим провідності. Низькотемпературне відпалювання приводить до удосконалення кристалічної структури металевих кластерів і, як наслідок, до зменшення питомого опору. Збільшення температури відпалювання до 600 К, очевидно, викликає процеси коалесценції, які обумовлюють збільшення і середніх розмірів кластерів Fe, і ширини діелектричних прошарків між ними. Збільшення ширини діелектричного прошарку приводить до зменшення



Рис. 3.8. Залежність питомого опору від температури відпалювання для шаруватих структур [Fe/SiO]₅ (а $- d_{Fe} = 5$ нм, $d_{SiO} = 5$ нм; $b - d_{Fe} = 10$ нм, $d_{SiO} = 5$ нм)



Рис. 3.9. Залежність ТКО від температури відпалювання для шаруватих структур [Fe/SiO]₅ (а – d_{Fe}= 5 нм,d_{SiO}= 5 нм;b – d_{Fe}= 10 нм, d_{SiO}= 5 нм)

ймовірності тунелювання електронів між кластерами Fe i, як наслідок, збільшення питомого опору.

На рис. 3.10 наведені залежність ТКО від температури відпалювання для шаруватих структур із різною товщиною шарів Fe. Як бачимо, для зразків із вихідним діелектричним режимом провідності (рис.3.9а) відпалювання за температури 800 К приводить до майже нульових значень ТКО. Близькі до нуля значення ТКО обумовлені реалізацією змішаного режиму провідності. Умова TCR=0 виконується для таких об'ємних часток металевої фази і при таких температурах, коли внески від металевої провідності кластерів і тунелювання зрівнюються [19].

Для підтвердження реалізації різних механізмів провідності даних структур було проведено дослідження температурної залежності електроопору. Електроопір плівки ($d_{\text{Fe}} = 5 \text{ нм}$, $d_{\text{SiO}} = 6 \text{ нм}$) в діелектричному режимі збільшується зі зниженням температури (рис. 3.9а), що добре узгоджується з існуючими теоретичними моделями. Слід зазначити, що на цей час створено ряд теоретичних моделей, що описують механізм провідності острівцевих та керметних плівок [20].



Рис. 3.10. Залежність електричного опору від температури для шаруватих структур [Fe/SiO]₅ ($a - d_{Fe} = 5 \text{ нм}, d_{SiO} = 5 \text{ нм}; 6 - d_{Fe} = 10 \text{ нм}, d_{SiO} = 5 \text{ нм}$)

Наведене рівняння нижче зручно використовувати для аналізу експериментальних даних [23]

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

Основний внесок у провідність при високих температурах дає тунелювання між малими гранулами, розділеними тонкими тунельними бар'єрами, а при низьких температурах – тунелювання між великими гранулами, розділеними широкими тунельними бар'єрами [20].

Слід зазначити, що перехід від експонентційної до металічної залежності R(T) відбувається не лише при збільшенні ефективної товщини шарів Fe, а і при зменшенні товщини шарів SiO (рис.3.10б). Причиною зміни характеру температурної залежності є утворення електрично суцільних шарів Fe.

ВИСНОВКИ

У результаті проведеного в роботі дослідження структури та електропровідності шаруватих структур [Fe/SiO]₅ в інтервалі товщин 1-10 нм та інтервалі температур 293-800 К сформульовані наступні висновки:

1. Для структур з ефективною товщиною $d_{\text{Fe}} = 10$ нм фазовий склад відповідає ОЦК-Fe. Середній розмір зерен складає від 10 до 15 нм. Шаруваті структури з $d_{\text{Fe}} = 4$ нм складаються з наночастинок Fe рівноосної форми, розділених каналами SiO. Середній розмір частинок становить близько 3-4 нм, а проміжки між ними утворюють канали шириною 1-2 нм.

2. Для свіжосконденсованих та відпалених при температурах 400, 500, 600, 700 К шаруватих структур [Fe/SiO]₅ із ефективними товщина ми $d_{\rm Fe} < 5$ нм та $d_{\rm SiO} = 5.6$ нм реалізується тунельний режим провідності в температурному інтервалі 290–700 К. При збільшенні ефективної товщини шарівFe до 5нм величина ТКО (залишаючись від'ємною) зменшується за абсолютною величиною, наближаючись до нуля.

3. При ефективній товщині шарів Fe понад 6 нм незалежно від товщини діелектричних шарів спостерігається лише характерний для металів хід кривої $\rho(T)$ з додатним значенням ТКО. Після відпалювання за температури 800 К від'ємний знак ТКО зберігається лише для плівок з ефективною товщиною шарів Fe до 3 нм.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- I. М. Пазуха, І. Ю. Проценко, І. В. Чешко; за заг. ред. проф. І. Ю. Проценка. Фізичні властивості плівкових матеріалів мікро- і наноелектроніки: навчальний посібник. – Суми :Сумський державний університет, 2014. – Ч. 1. – 230 с.
- Tosser A.J., Tellier C.R., Pichard C.R., Thin polycrystalline metallic-film conductivity undertheas sumption of isotropic grain-boundaryscattering // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, № 4. P. 944 948.
- Theoretical methods of investigation of thin film materials properties :study guide / I. M. Pazukha, I. Yu. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2017 – 102 p.
- А.Г. Басов, Ю.О. Шкурдода, Л.В. Дехтярук [та ін.] Кінетичні розмірні ефекти у багатошарових плівках з полікристалічною структурою // Успехи физики металлов. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 461 – 508.
- Б. Лобода, В. С. Іваній, С. М. Хурсенко та ін. Сучасні методи дослідження структури речовини. Спеціальний фізичний практикум : навч. посіб. / ; за заг. ред. доц. В. Б. Лободи. – Суми:Університетська книга, 2010. – 259 с.
- Дехтярук Л.В., Маршалек М., Проценко И.Ю., [и др.] Температурный коэффициент сопротивления мультислоев с поликристаллической структурой // Физическая инженерия поверхности. 2004. Т. 2, № 1. С. 55 63.
- Латышев А.В.,Юшканов А.А., Протекание тока через границу раздела кристаллитов при произвольном коэффициенте прохождения и дзеркального отражения– ФММ. – 2007. – Т. 103, № 1. – С. 26 – 35.
- 8. Boff M.A.S., Canto B., Mesquita F., Hinrichs R., Fraga G.L.F., Pereira L.G., Non-ohmic behavior of metal-insulator granular thin films in low-field regime (eΔV << k_BT) // J. Appl. Phys. 2016. V.120. P. 155103.
- Vovk A.Ya., Wang J.Q., He J., Zhou W., Pogoriliy A.M., Shypil' O.V., Kravets A.F., KhanH.R. Room temperature tunneling magnetoresistance of electron beamde posited (Co₅₀Fe₅₀)_x(Al₂O₃)_{1-x}cermetgranularfilms // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91, No. 12. – P. 10017-10021.

- Wu J., McLachlan D.S. Percolation rate and threshold values obtained from anal most perfect pergola continuumtion system graphite-boron nitride // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, No. 3. – P. 1236-1248.
- Vovk A., García-García A., Pogorelov Y.G., Pardo J.A., Štrichovanec P., Magén C., Algarabel P.A., Araujo J.P., Kakazei G.N.. Probing the morphology of epitaxial Fe/MgO discontinuous multilayers by magnetometric technique. // J. Magn. Magn. Mater. 474, 369-373 (2019).
- Золотухін І.В., Калінін Ю.Є., Стогней О.В., Шпак А.П., Куницький Ю.А., Смик С.Ю. Гранульовані магнітні матеріали // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Том 2, № 1. – С. 1-46.
- 13. Пінчук А.С., Петренко Р.М.Розмірні та температурні ефекти в електропровідності шаруватих структур [Fe/SiO]₅ // Матеріали науковотехнічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2021». – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. – С. 58.
- 14. Проценко, І.Ю. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки (практикуми) : навч. посіб. / І.Ю. Проценко, Л.В. Однодворець. Суми : СумДУ, 2011. 231 с.
- Wu J., McLachlan D.S. Percolation exponents and thre shold sobtained from the nearly ideal continuum percolation system graphite-boron nitride // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, No. 3. – P. 1236-1248.
- 16. Vovk A.Ya., Wang J.Q., Pogoriliy A.M., Shypil' O.V., Kravets A.F., Khan H.R.Tunneling magneto transportin electron beam deposited (Co₅₀Fe₅₀)_x(Al₂O₃)_{1-x} cermetfilms // Металлофизика и НовейшиеТехнологии. 2002. Том 24, № 8. С. 1055-1064.
- Золотухін І.В., Калінін Ю.Є., Стогней О.В., Шпак А.П., Куницький Ю.А., Смик С.Ю. Гранульовані магнітні матеріали // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Том 2, № 1. – С. 1-46.
- Balaev D.A, Balaev A.D., Tunnel Conductivity and Tunnel Magnetoresistance of the Fe–SiO Films: Interplay of the Magnetotransport and Magnetic Properties // Phys. Solid. State. – 2019. – Vol. 61, No. 7. – P. 1203-1210.