

Розділ 1 МАТЕРІАЛИ СПІНТРОНІКИ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ЇХ ФОРМУВАННЯ

1.1 Механізми росту плівкових матеріалів

В основу класифікації механізмів росту кристалічних плівок покладені якісні морфологічні ознаки, що характеризують плівку на послідовних стадіях її росту.

Механізм Фольмера і Вебера (ФВ). Ріст плівки починається з утворення на поверхні твердого тіла (підкладки) дискретних зародків-острівців (при конденсації в вакуумі це кластери із декількох атомів); у міру виходу атомів із джерела (наприклад, випарника) відбуваються ріст острівців, їх зростання, утворення лабіринтної, а потім і суцільної плівки (рис. 1.1); подальший ріст – це продовження нормального росту кристала або зерен у випадку монокристалічної або полікристалічної плівки.

Середня товщина плівки, при якій відбуваються морфологічні перетворення (коалесценція, утворення перколяційної мікроструктури та утворення суцільної структури), залежить від матеріалу плівки, міжфазної взаємодії конденсату з підкладкою і параметрів процесу: температури підкладки та швидкості конденсації. Ріст за механізмом ФВ може бути реалізований як на кристалічній, так і на аморфній підкладках.

Механізм Франка і Ван-дер-Мерве (ФМ). Ріст плівки починається з утворення двовимірних зародків та відбувається послідовним нарощуванням багатоатомних шарів. При цьому морфологія фронту росту може бути розвинутою різною мірою, що визначається параметрами процесу. На початкових стадіях ріст за ФМ можна розглядати як продовження кристала підкладки. За відсутності морфоло-

гічних змін ріст плівки за ФМ супроводжується характерними структурними перетвореннями (рис. 1.2).

Механізм Странського і Крастанова (СК). На поверхні кристала-підкладки спочатку відбувається пошаровий ріст з утворенням двовимірних кристалів товщиною від часток моношару до декількох атомних шарів залежно від системи плівка /підкладка, а на цьому двовимірному кристалі утворюються дискретні острівці – зародки, і подальший ріст плівки відбувається, як у першому варіанті. При цьому механізмі росту вже на ранніх стадіях, до заповнення одного моношару, можна спостерігати послідовність структурних переходів у міру збільшення кількості адсорбованих атомів (рис. 1.3).

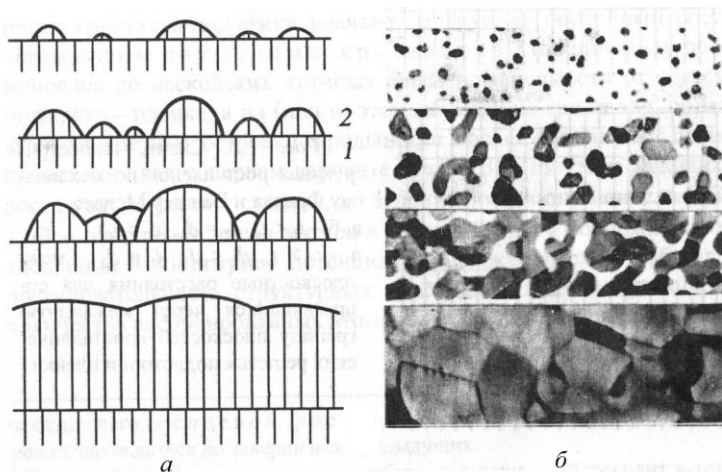


Рисунок 1.1 – Схема морфологічних змін під час росту плівок за механізмом Фольмера і Вебера: а – послідовні стадії переходу від острівцевої до суцільної структури; б – структурно-морфологічні зміни під час росту плівки Мо при температурі підкладки $T_s = 1170$ К (четверта стадія відповідає товщині 50 нм): 1 – підкладка, 2 – плівка

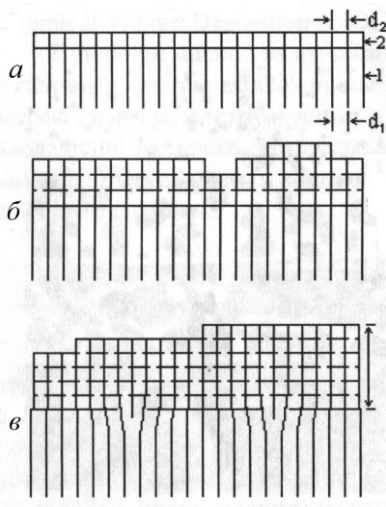


Рисунок 1.2 – Схема, що ілюструє ріст плівок за механізмом ФМ: d_1 і d_2 – між-площинні відстані площин кристалічних решіток підкладки та плівки

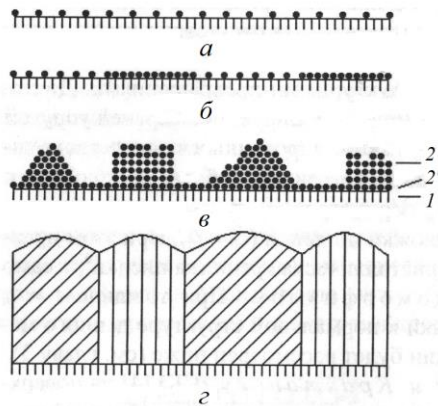


Рисунок 1.3 – Схема структурно-морфологічних перетворень за механізмом СК: a , b – структурні перетворення; c – утворення тривимірних острівців; d – полідоменна (полікристалічна) плівка. 1 – підкладка; 2' – двовимірне (моношарове) покриття; 2 – тривимірні острівці на двовимірному шарі

При вирощуванні магнітних шарів використовують контроль моношаровості. Домінуючу роль у цьому відіграє питома поверхнева енергія (γ) поверхні та міжфазної межі, що визначає ріст при термічній рівновазі. Морфологія матеріалу B , що зростає на матеріалі A , залежить від рівноваги між поверхневими енергіями підкладки і шару, а також міжфазними поверхнями. Якщо $\gamma_s > \gamma_f + \gamma_{sf}$, то перший атомний шар вкриває всю поверхню і таким чином загальна поверхнева енергія системи зменшується. Для подальших шарів ситуація змінюється. Поверхнева енергія підкладки зменшується, починаючи з першого шару, тоді як міжфазна поверхнева енергія не змінюється. При адсорбції атомів змінюється енергія деформації, що зростає зі збільшенням товщини плівки. Якщо енергетичний баланс на поверхні розділу фаз розвивається за протилежним сценарієм, тобто $\gamma_s < \gamma_f + \gamma_{sf}$, то шар, який наноситься зверху, має тенденцію до формування тривимірних зародків, що знижує енергію підкладки. Така ситуація загалом спостерігається, коли вирощуваний магнітний матеріал знаходиться на верхній поверхні інертної підкладки з благородного металу або якого-небудь оксиду. Якщо атоми підкладки більш рухомі, то вони можуть змішуватися із скондованими магнітними атомами, що мігрують поверхнею.

З технологічної точки зору для формування магніторезистивних структур використовують методи магнетронного і йонно-променевого напилення. Принциповою відмінністю цих методів, що визначає властивості отриманих структур, є відмінність енергії частинок і кутів їх падіння на підкладку.

Магнітні матеріали мають відносно високу поверхневу енергію (табл. 1.1). У загальному випадку виконується *закон Мерфі*, згідно з яким епітаксія можлива, коли шари двох матеріалів A і B , що вирощуються, мають різні поверхневі енергії.

**Таблиця 1.1 – Величина питомої поверхневої енергії
для різних матеріалів**

Магнітні метали	γ , Дж/м ²	Метали	γ , Дж/м ²	Метали	γ , Дж/м ²	Напівпровідники і діелектрики	γ , Дж/м ²
Cr	2,1	Ti	2,6	Al	1,1	Алмаз	1,7
Mn	1,4	V	2,9	Cu	1,9	Si	1,2
Fe	2,9	Nb	3,0	Ag	1,3	Ge	1,1
Co	2,7	Mo	2,9	Au	1,6	GaP	1,9
Ni	2,5	Ru	3,4			GaAs	0,9
Gd	0,9	Rh	2,8			LiF	0,3
		Pd	2,0			NaCl	0,3
		Ta	3,0			CaF ₂	0,4
		W	3,5			MgO	1,2
		Pt	2,7			Al ₂ O ₃	1,4

Якщо A зростає на B шар за шаром, тоді B на A зростатиме у вигляді острівців за умови оборотності поверхневих енергій. Щоб позбутися проблеми росту острівцевих плівок, необхідно використовувати нерівноважне зростання за низьких температур або коротке рекристалізаційне відпалювання перед початком поверхневої дифузії, що призводить до утворення острівців.

1.2 Класифікація плівкових наноструктур

Інтерес дослідників до багат шарових (багат шарові плівки загального типу та мультишари на основі плівок і наночастинок) і багатокомпонентних наноматеріалів на основі плівок і наночастинок обумовлений істотною зале-

жністю їх властивостей від умов конденсації, концентрації компонент і фазового складу.

На сучасному етапі розвитку магнітоелектроніки можна виділити основні типи плівкових наноматеріалів: багатошарові плівкові системи та мультишари, що по чергово складаються з магнітних і немагнітних шарів; гранульовані плівкові матеріали; комбіновані багатошарові системи із нанорозмірних магнітних шарів у вигляді гранульованих нанокомпозитів із магнітних наногранул, впроваджених у немагнітну матрицю, немагнітних прошарків та проміжних шарів твердого розчину. Крім твердих розчинів, у системах метал-метал можуть утворюватися кристалічні фази, що мають певні особливості: хімічна сполука має чітко визначене співвідношення атомів елементів, яке відповідає стехіометричному складу; хімічна сполука має решітку, що може відрізнятися від решіток вихідних компонент і мати сталу температуру плавлення або певні унікальні властивості. Сполука між металами (інтерметалідні фази) утворюються в системах на основі Cu і Zn, Ti і Ni, Ni і Al, Fe і Pd, Fe і Pt та ін.

Кристалічна структура та властивості плівкових сплавів залежать від характеру взаємодії компонентів при кристалізації. У твердому стані сплави утворюють такі типи структур: двофазну механічну суміш зерен чистих компонент; безперервний ряд необмежених твердих розчинів заміщення (однофазний сплав); обмежені тверді розчини та їх механічну суміш; хімічні сполуки та їх механічні суміші з вихідними компонентами або обмеженими твердими розчинами. Сплави можуть бути однофазними (гомогенними) або багатофазними (гетерогенними).

Сучасні вакуумні технології дозволяють сформувати різні типи плівкових структур (систем), якщо реалізовувати той чи інший їх механізм росту. Найпростішою струк-

турою є одношарова плівка у вільному стані або на підкладці (рис. 1.1а). Відмінність між ними полягає лише у тому, що у другому випадку на плівку діють на межі плівка/підкладка макронапруження термічного походження:

$$S_T = \frac{E}{1 - \mu_f} (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_s - T),$$

де E і μ_f – модуль Юнга і коефіцієнт Пуасона;

α – термічний коефіцієнт лінійного розширення;

T_s і T – температура підкладки і температура, при якій вимірюється S_T .

Ці макронапруження можуть бути як розтягувального, так і стискувального характеру, що в обох випадках впливатиме на електрофізичні властивості (наприклад, при дослідженні тензочутливості чи магнітодеформаційного ефекту розтягувальні макронапруження будуть збільшувати, а стискувальні – зменшувати величину експериментальної деформації плівкового зразка). На рис. 1.4 а, б макронапруження на межі плівка/підкладка і плівка1/плівка2 позначені відповідно $(S_T)_{sf}$ і $(S_T)_{f_1 f_2}$. Очевидно, що такі самі макронапруження спостерігатимуться на межах поділу і в інших плівкових наноструктурах (рис. 1.4 в–е), хоча для спрощення вони не вказані на рисунку. Тришарова плівкова система, що подана на рис. 1.4 в, не відрізнятиметься принципово від двошарової, якщо шари будуть сформовані із немагнітних металів (НМ). Принципова відмінність виникне, коли магнітні шари (М) розділяються нанорозмірним шаром немагнітного матеріалу (наприклад, Cu, Ag, Au). Якщо магнітні шари мають антипаралельні вектори намагнічення $\vec{M}$, то у тришаровій системи з'являються умови для спін-залежного розсіювання електронів (СЗРЕ) і

виникають такі явища, як анізотропний магнітоопір (АМО), гігантський магнітоопір (ГМО) і т. п. Такі самі явища спостерігаються у гранульованих сплавах (рис. 1.4 е), коли у немагнітній матриці надлишкові (тобто ті, що не беруть участі у формуванні плівкових сплавів із обмеженою чи необмеженою розчинністю) магнітні атоми утворюють магнітні нанорозмірні гранули (МГ, радіус порядку (1 – 10) нм). Частина цих гранул знаходиться у феромагнітному (вектор намагнічення $\vec{M}$) або суперпарамагнітному стані, що також спричиняє СЗРЕ.

Плівкові структури у вигляді багатошарової системи загального (рис. 1.4 г) або періодичного (рис. 1.4 д) типу принципово не відрізняються від систем, наведених на рис. 1.4 б, в, якщо окремі шари немагнітні або, навпаки, коли окремі фрагменти (Ф) складаються із магнітних і немагнітних шарів. Можна вказати і на можливу принципову відміну багатошарових систем загального і періодичного типів. Методом молекулярно-променевої епітаксії (автори – Дж. Р. Артур та А. Чо, 1960 р.) можна сформувати т. з. надрешітку, фрагменти якої складаються, наприклад, із двох напівпровідникових (або металевих) шарів із різним хімічним складом або типом провідності. Мультишари можна сформувати і на основі металевих плівок, у яких сусідні феромагнітні шари зв'язані між собою антиферомагнітною обмінною взаємодією (наприклад, $[\text{Fe/Cr}]_n/\text{П}$). Недолік таких структур – високе поле насичення. Мультишари, що складаються з феромагнітних шарів з різними коерцитивними силами (наприклад, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}$). Під дією магнітного поля конфігурація магнітних моментів змінюється від антипаралельної до паралельної.

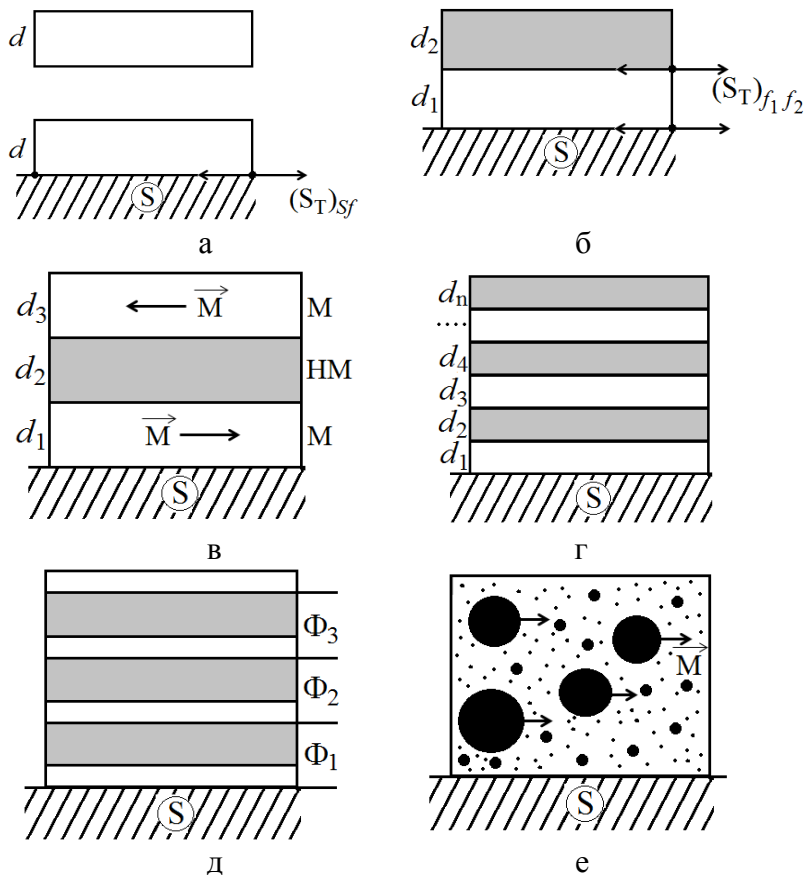


Рисунок 1.4 – Типи плівкових наноструктур: одношарова плівка у вільному стані або на підкладці (а); двошарова система (б); тришарова система (в); багатошарова система загального типу (г); мультишар (д) та гранульований сплав (е). S - підкладка; f – плівка; d – товщина окремого шару; M і HM – магнітний і немагнітний шари; МГ – магнітна гранула; $\vec{M}$ – вектор намагніченості; Φ – фрагмент

Перевага цих структур – відносно низькі значення полів насичення, при яких спостерігається явище ГМО.

Вихідний стан гранульованих магнітних матеріалів характеризується неупорядкованою орієнтацією магнітних моментів зерен. Коли зовнішнє поле орієнтує магнітні моменти гранул паралельно завдяки процесам розсіювання електронів провідності на спіна, величина електроопору сильно зменшується. Гранульована структура може бути сформована одночасною конденсацією феромагнітних і немагнітних матеріалів, що не змішуються (наприклад, Co і Cu); у матеріалах, у яких феромагнітні зерна ізолюються благородним металом (наприклад, Co і Ag) та створюється специфічна гранульована структура із дрібних феромагнітних зерен, що магнітно ізольовані одне від одного шаром благородного металу; методом пошарової конденсації феромагнітного і немагнітного металів (напівпровідника) з подальшою термообробкою (наприклад, Co (Fe) і Pd (Pt)).

Змінюючи розмір гранул, можна маніпулювати фізичними властивостями гранульованих матеріалів і при цьому змінювати їх настільки значно, що з'являються можливості не лише вивчати різноманітні фізичні явища, а й використовувати ці матеріали в сучасній техніці. Розмір гранул контролюється умовами формування та об'ємною часткою металу (x).

Якщо матриця гранульованого матеріалу є діелектриком (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO та інші), то такі матеріали називають *гранульованими композитами*, або *керметами*. Для композитів із малою величиною x металічні гранули електрично ізольовані одна від одної в об'ємі матриці, і тому такі середовища близькі за своїми електричними властивостями до ізоляторів. Провідність у таких композитах здійснюється переважно за рахунок тунелювання електронів

між металічними гранулами або внаслідок стрибкової провідності по локалізованих станах у діелектричній матриці.

З погляду магнетизму всі гранули у композитах є однодоменними, а оскільки вони мають кристалічну структуру і характеризуються кристалографічною анізотропією, то виявляють при цьому висококоерцитивні властивості. З іншого боку, для сплавів із великою величиною x , із металічних гранул формується своєрідна суцільна "сітка", уздовж якої здійснюється металічна провідність. Разом із виникненням металічної провідності гранули починають магнітно взаємодіяти одна з одною.

Протяжна провідна "сітка" і магнітна замкнена структура виникають у композитах при досягненні *перколяційної межі (порогу проходження)* x – об'ємної частки металічної фази в композиті, за якої формується кінцева "мережа" з металічних гранул у всьому об'ємі зразка, тобто утворюються суцільні канали з металічною провідністю. Для великої кількості гранульованих композитів величина x знаходиться у межах 0,5 – 0,6. Для більшості металів (Fe, Au, Co, Cu), розмір гранул знаходиться в межах 1–70 нм. За таких розмірів гранули стають однодоменними і можливий їх перехід у суперпарамагнітний стан.

Унаслідок унікальної наноструктури гранульовані композити виявляють велику різноманітність провідних, надпровідних, оптичних, магнітних, механічних та інших фізичних властивостей. Гранульовані композити можуть виявляти і властивості, характерні їх діелектричним матрицям. Оскільки такі діелектрики, як SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , зазвичай механічно більш тверді, ніж металічні сплави, а також більш хімічно- і зносостійкі, то очікується, що й композити будуть виявляти аналогічні властивості.

Гранульовані системи можна отримати різними методами осадження, однак йонне розпилення є найбільш уні-

версальним методом. Розпилення можна проводити, використовуючи лише одну мішень – гомогенну або складну. Застосовують також одночасне розпилення двох різних мішеней (наприклад, металічної і діелектричної). У тому разі, коли необхідно забезпечити формування багатошарової структури, оптимальним є використання послідовного осадження різних матеріалів на підкладку. Оскільки наноструктура гранульованих матеріалів досить чутлива до технологічних параметрів, таких як швидкість осадження, тиск у камері розпилення і температура підкладки, то всі ці умови повинні ретельно контролюватися.

Важливою особливістю формування гранульованих композитів є обмежена кількість пар метал–метал і метал–діелектрик, у яких можливе одержання гетерогенної структури. Обов'язкова умова формування гранульованої структури – незмочуваність і низька розчинність одного компонента в іншому. Тобто поверхнева енергія металічної (феромагнітної) фази має бути більшою, ніж поверхнева енергія матеріалу матриці (діелектрик або парамагнітний метал). Якщо ці умови витримуються, то в процесі формування плівки атоми металу, що осаджуються, будуть збиратись у гранули, розміри яких визначаються умовами одержання. Фаза діелектрика також формуватиметься окремо від металічної фази. У результаті утвориться матеріал, у якому обидві фази не змішані, а розміри кожного конкретного включення не перевищують 2 – 70 нм.

Оскільки складна структура гранульованих матеріалів існує лише на рівні нанометрового масштабу, то інформацію про реальну морфологію композитів можна отримати лише за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії. Гранули мають рівноважну форму з розміром у кілька нанометрів. У зразках із високим об'ємним вмістом металічної фази гранули утворюють провідну мережу, все-

редині якої знаходяться ізольовані області непровідного середовища.

У спін-вентильних структурах обмінний зв'язок між феромагнітними шарами сильно послаблюється за рахунок немагнітного прошарку (товщина 1,5 – 5,0 нм) із благородного металу (Cu, Ag або Au). Перехід від антипаралельної орієнтації магнітних моментів шарів до паралельної супроводжується різким зменшенням електроопору. Перевагою спін-вентилів є низькі поля насичення і той факт, що амплітуда ГМО в них лінійно залежить від кута повороту вектора намагніченості шарів один щодо одного, що важливо під час використання спін-вентильних структур у пристроях для запису і зчитування інформації.