

УДК 539,216,004,12(045)

ДІАГНОСТИКА СКЛАДУ ПЛІВОК НА ОСНОВІ СПЛАВУ ГЕЙСЛЕРА ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ЛОКАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Г. В. Легкова, д-р геол. наук, старш. наук. співроб.;
Т. В. Слусар, О. М. Сущенко

int2080@ukr.net

Проведено дослідження плівок на основі сплаву Гейслера Co_2CrGa , виготовлених методом дискретного випаровування у вакуумній камері. Виявлено, що результати визначення складу плівок, отримані як електронно-зондовим методом, так і Оже-електронною спектроскопією, не відповідають складу масивного зразка. Для відтворення складу масивного зразка під час напилення плівок запропоновано збільшити температуру випаровувача.

Ключові слова:

The researches of films based on Heisler alloy Co_2CrGa , produced by discrete evaporation method in a vacuum chamber were done. It was found that the results of film's composition obtained by electron-probe microanalysis and Auger-electron spectroscopy don't correspond to the massive sample composition. To get film's composition correct to that of the massive one it was proposed to increase the temperature of the evaporator.

Keywords:

Вступ

Назва «сплав Гейслера» походить від прізвища першовідкривача Фрідріха Гейслера (1866—1947), який ще у 1903 р. встановив у сплаві зі складом Cu_2MnAl магнітні властивості, тоді як окремі компоненти такого сплаву — немагнітні [1]. Нині виділяють два класи сплавів Гейслера: напівгейслерівські сплави з хімічною формулою XYZ та повні гейслерівські сплави складу X_2YZ , де X, Y — перехідні метали; Z — елементи III–V груп [2].

Через 80 років з'ясувалось, що деякі сплави Гейслера проявляють напівметалеві властивості завдяки існуванню на рівні Фермі електронних станів з однаковим напрямом спіну та енергетичної щільності для електронних станів з протилежним напрямом спіну [3]. Однонаправленість усіх спінів, як виявилось, призводить до повністю поляризованої металевій провідності.

У феромагнітних матеріалах виділяють два типи електронів залежно від орієнтації їх спіну: «спін — вгору» і «спін — униз». Прикладене до магнетика магнітне поле по-різному змінює енергію електронів з різним напрямом спіну: електрони зі спіном, орієнтованим уздовж поля, рухаються швидше, ніж ті, що орієнтовані проти поля. Виникає електричний струм, який склада-

ється з двох різнонаправлених потоків електронів. Такі потоки електронів отримують з боку магнетика різний опір.

Створюючи багатшарові структури з різними напрямками магнітних моментів (паралельними та антипаралельними), можна отримати унікальні фізичні явища. Наприклад, при проходженні електронів через такі шари відбувається зміна електроопору структури. Якщо орієнтація спіну електрона не збігається з магнітним моментом прошарку, то електрон не може потрапити в такий прошарок, і електроопір матеріалу збільшується. Отже, прикладаючи зовнішнє магнітне поле, можна керувати напрямом спіну електронів і величиною електроопору багатшарової структури.

Магнітне поле може перемагнітити «неправильно» орієнтований феромагнетик. Якщо таку шарувату структуру помістити в досить сильне магнітне поле, то воно примусить прошарки розвернутися в одному напрямку. Якщо поле прибрати, то послідовність прошарків знову відновиться. Таким чином можна легко змінювати впорядкованість матеріалу, змінюючи напрям прикладеного магнітного поля. Завдяки таким властивостям плівкові матеріали і композити, виготовлені зі сплавів Гейслера, складають фундамент нової спінової електроніки (спінтроніки) [3].

При заміні у сплавах Гейслера немагнітного металу ізолятором отримано ефект тунельного магнітоопору, а в 1994 р. відкрито новий, більш сильний ефект — *колосальний магнітоопір*, при-рода якого поки що до кінця не з'ясована.

Дослідження електричних властивостей суцільних металевих плівок мінімальної товщини дозволяє одержувати цінну інформацію про фундаментальні властивості твердих тіл та їх поверхні.

Тонкі металеві шари є базою електропровідних елементів багатьох пристроїв сучасної мікро- та наноелектроніки, техніки надвисоких частот і оптоелектроніки. Отже, актуальність отримання плівок матеріалів, їх діагностики та дослідження їх магніто-електричних властивостей не викликає сумніву.

Аналіз проблеми. Постановка завдань

Виготовлення тонких плівок з надійно контрольованим та керованим складом і властивостями є першим кроком до створення багатошарових матеріалів.

Стрімкий розвиток технологій виготовлення плівок матеріалів нині випереджає можливості їх діагностики.

Однією з існуючих проблем діагностики нанооб'єктів є необхідність використання сучасних приладів високої локальності.

Найбільш поширеним, досить експресним, локальним методом діагностики є електронно-зондовий мікроаналіз, але його локальність недостатня для аналізу об'єктів, менших за мікрон, які і є власне нанооб'єктами.

Завдання дослідження:

- виявлення можливостей та обмежень визначення складу електронно-зондовим мікроаналізом тонких плівок (товщиною від 100 до 1000 Å);

- перевірка методики дискретного випаровування на відповідність складу масивного подрібненого зразка і виготовлених з нього плівок (відтворюваність результатів).

Результати дослідження та їх обговорення

Об'єктами виконаного дослідження були тонкі плівки складу Co_2CrGa , напилені на різні підкладки (зі скла; ситалу; кам'яної солі NaCl ; кремнію Si).

Плівки отримували методом дискретного випаровування (*flash-method*) у вакуумній камері напилювача ВУП-5 за тиску залишкових газів близько 10^{-5} Па.

Вихідною розпилюваною речовиною був масивний зразок сплаву Гейслера складу Co_2CrGa , подрібнений до порошку. Через вібробункер порошок подавався у вакуумну камеру на вольфрамовий випарник, нагрітий шляхом пропускання електричного струму до температури понад 2500°C . За такої високої температури всі компоненти сплаву мають випаровуватися практично миттєво з наступним осадженням їх на підкладку протягом певного часу.

Технологічні умови отримання плівок (час розпилення — товщина плівки, температура підкладки, наявність/відсутність відпалу плівок) були різними для досліджуваних зразків, що подано в табл. 1. Товщина плівок (D) становила 370–3000 Å залежно від часу напилення плівки.

Таблиця 1

Технологічні умови отримання плівок

Номер зразка	Підкладка	D , Å	Умови отримання плівок	
			T_s , K	T/t
774-1	Скло	540	150	Без відпалу
775-2	Скло	370	150	790/60
776	Скло	950	820	Без відпалу
	Кремній (Si)	950	820	Без відпалу
784	Скло	3000	150	810/45
	Сітал	3000	150	810/45
	Кам'яна сіль (NaCl)	3000	150	810/45
786	Скло	912	150	610/20 + 825/25
	Сітал	912	150	610/20 + 825/25
787	Скло	870	836	Без відпалу
	Сітал	870	836	Без відпалу

Примітка: D — товщина плівки; T_s — температура підкладки; T/t — температура відпалу (K) / тривалість відпалу (хв) плівки

Метод електронно-зондового мікроаналізу не є традиційним для аналізу наноплівок через його недостатню локальність (об'ємна локальність у середньому становить $0,3\text{—}1\text{ мкм}^3$) [5].

Але існують методики, які дозволяють «підвищити» локальність цього методу за рахунок зменшення області генерації характеристичного рентгенівського випромінювання або через введення поправок [6].

У найкращих зразках сучасних електронно-зондових мікроаналізаторів визначення складу тонких плівок здійснюють за спеціально розробленою методикою аналізу із застосуванням додаткової програми корекції.

Аналіз складу отриманих плівок виконано на електронно-зондовому мікроаналізаторі JXA-8200 (фірма JEOL, Японія) із програмою корекції за способом Філібера — Тіксє та Рейтера, яка враховує захоплення зондом підкладки, розраховуючи відповідні коригувальні коефіцієнти [7].

Для ідентифікації хімічних елементів, що містяться в підкладках, проведено їх якісний аналіз. Кількісним аналізом визначено вміст кожного із зафіксованих якісним аналізом хімічних елементів у підкладці (табл. 2). Робочі параметри аналізу: $U = 15$ кВ, $I = 10^{-8}$ А, $d_z = 20$ мкм, де U — прискорювальна напруга; I — струм зонду; d_z — діаметр зонду. Виконано кількісний аналіз зразків (плівок на підкладках) із введенням цих даних у програму корекції для перерахунку на захоплення підкладки, результати якого наведено в табл. 3.

Таблиця 2

Хімічний склад підкладок, визначений методом електронно-зондового мікроаналізу

Елемент	Уміст елементів (мас. %)			
	Підкладка			
	Скло	Ситал	Кремній (Si)	Кам'яна сіль (NaCl)
O	48,8	48,9	99,99	—
Si	33,8	28,0	—	—
Na	8,9	0,1	—	39,2
Ca	4,4	6,0	—	—
Mg	2,7	4,6	—	—
K	0,8	0,1	—	0,1
Al	0,7	7,1	—	—
Ti	—	5,1	—	—
Fe	—	0,1	—	—
Cl	—	—	—	60,7

Примітка. Відносна випадкова середньоквадратична похибка становить 1 %.

Таблиця 3

Хімічний склад плівок, визначений методом електронно-зондового мікроаналізу з корекцією на захоплення підкладки

Зразок	Уміст елементів (ат. %)		
	Co	Cr	Ga
774-1-G	34,6 ± 2,5	22,5 ± 2,5	42,9 ± 2,3
775-2-G	32,8 ± 2,9	22,6 ± 0,9	44,5 ± 3,3
776-G	33,8 ± 1,2	23,9 ± 0,5	42,3 ± 0,7
776-Si	34,3 ± 0,7	23,8 ± 1,1	41,9 ± 1,6
784-G	43,3 ± 1,4	26,1 ± 1,7	30,6 ± 0,8
784-S	42,8 ± 2,1	25,8 ± 1,0	31,4 ± 1,2
784-NaCl	44,5 ± 0,7	26,2 ± 1,9	29,3 ± 1,1
786-G	39,9 ± 1,3	24,9 ± 0,4	35,3 ± 1,4
786-S	40,8 ± 1,1	26,0 ± 1,1	33,21 ± 0,27
787-G	41,0 ± 2,0	24,5 ± 2,3	34,5 ± 1,7
787-S	40,8 ± 1,5	25,1 ± 1,7	34,1 ± 1,8

Примітка: $n = 3$, $\sigma_{\text{відн}} = 1$ %, $\alpha = 0,95$.

Як видно з табл. 3, склад плівок, напилених одночасно на різні підкладки, збігається в межах наведеного довірчого інтервалу, проте не відповідає складу вихідного масивного зразка.

Причиною цього могла бути як недосконалість методики виготовлення плівок, так і неправильне визначення складу плівок, незважаючи на

застосування програми корекції [8]. Для з'ясування причини відмінності, а також з метою перевірки достовірності отриманих результатів електронно-зондового мікроаналізу та ефективності застосування програми корекції у подальших дослідженнях тонкопліткових зразків, аналіз тонких плівок був проведений класичним для

нанооб'єктів методом Оже-електронної спектроскопії [9].

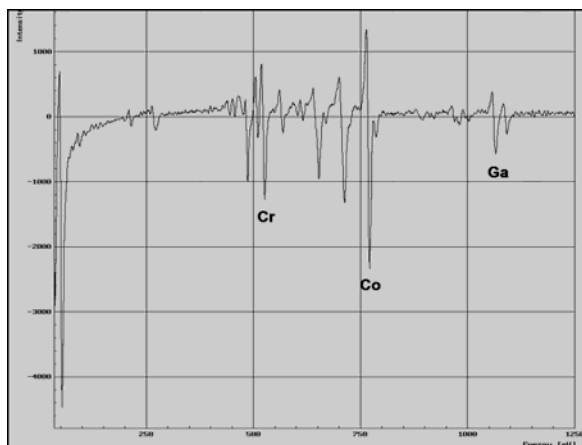
Дослідження зразків виконано на Оже-мікрозондовому спектрометрі JAMP-9500F (фірма JEOL, Японія). Після попередньої іонної очистки досліджуваних об'єктів отримано їх ди-

ференціальні Оже-спектри (див. рисунок) та визначено склад (табл. 4).

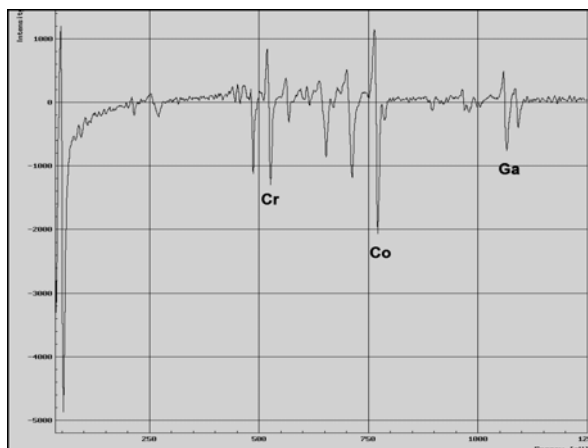
Як зразок порівняння використано масивний зразок сплаву Co_2CrGa .

Робочі параметри аналізу:

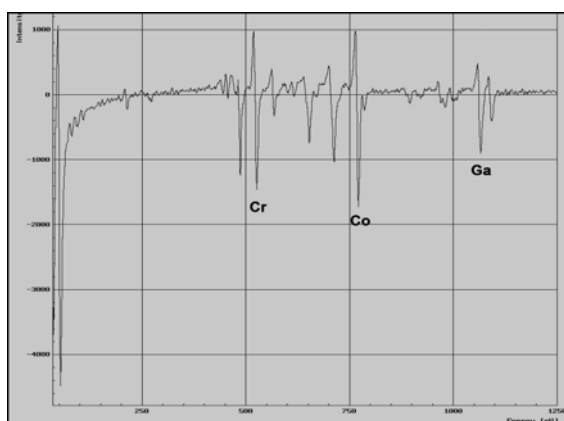
$U = 10 \text{ кВ}$, $I = 10^{-8} \text{ А}$, $d_3 = 50 \text{ мкм}$.



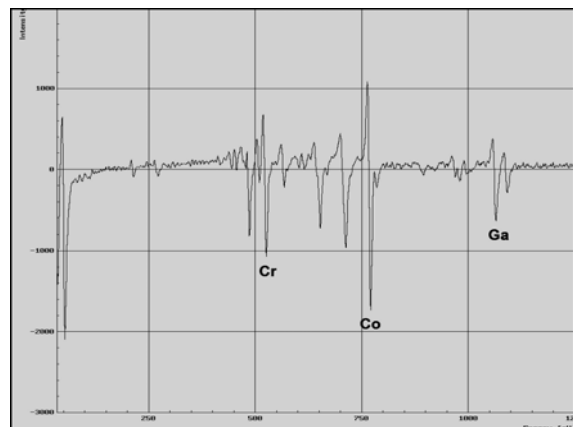
a



б



в



z

Диференціальні Оже-спектри:

a — масивного зразка сплаву Co_2CrGa ; б — плівки 784-S товщиною 3000 Å (на ситаловій підкладці); в — плівки 776-G товщиною 950 Å (на скляній підкладці); z — плівки 784-G товщиною 3000 Å (на скляній підкладці)

Таблиця 4

Хімічний склад плівок за результатами Оже-електронної спектроскопії

Зразок	Уміст елементів (C_{EOC} , ат. %)		
	Co	Cr	Ga
Масивний зразок зі сплаву Co_2CrGa (зразок порівняння)	50	25	25
Плівка 776-G	35,9	28,7	35,4
Плівка 784-G	44,6	24,5	31,0
Плівка 784-S	42,8	25,2	31,9

Як видно з табл. 5, хімічний склад зразків 784-G та 784-S, отриманий методом електронно-зондового мікроаналізу, збігається (у межах довірчого інтервалу) зі складом, визначеним методом Оже-електронної спектроскопії. Уміст елементів у обох плівках (784-G та 784-S) є при-

лизно однаковим. Це означає, що електронно-зондовим мікроаналізом із застосуванням програми корекції способом Філібера — Тіксє та Рейтера можна досліджувати об'єкти, товщина яких становить близько 3000 Å.

Таблиця 5

**Порівняння результатів аналізу плівок, отриманих методами
електронно-зондового мікроаналізу та Оже-електронної спектроскопії**

Зразок	C _{PCMA} , ат. %			C _{EOC} , ат. %		
	Co	Cr	Ga	Co	Cr	Ga
776-G	33,8 ± 1,2	23,9 ± 0,5	42,3 ± 0,7	35,9	28,7	35,4
784-G	43,3 ± 1,4	26,1 ± 1,7	30,6 ± 0,8	44,6	24,5	31,0
784-S	42,8 ± 2,1	25,8 ± 1,0	31,4 ± 1,2	42,8	25,2	31,9

Водночас, у зразку 776-G спостерігається відмінність результатів аналізу C_{PCMA} та C_{EOC}. Це можна пояснити досить малою товщиною плівки (950 Å), і, як результат, неефективністю програми електронно-зондової корекції на захоплення підкладки.

Крім того, як видно, результати визначення складу плівок, отримані як методом PCMA, так і OEC, не відповідають складу масивного зразка. Це можна пояснити тим, що компоненти сплаву мають різні температури випаровування. Швидше випаровуються атоми елементів, які мають меншу температуру кипіння.

Так, температура вольфрамового випарника становить $T_{\text{вип}} \approx 2500\text{—}3000^\circ\text{C}$, а температури кипіння Co, Cr та Ga відповідно дорівнюють 2927, 2671 та 2204°C. Отже, не забезпечується одночасне, миттєве (вибухове) та рівномірне випаровування. В результаті, порівняно з масивним зразком, отримано зменшений вміст Co, збільшений — Ga, а вміст Cr — у межах допустимих відхилень. Це можна пов'язати із недосконалістю технології виготовлення плівок і запропонувати збільшити температуру випаровування.

Висновки

1. Досліджено плівки на підкладках на основі сплаву Гейслера Co₂CrGa методами електронно-зондового мікроаналізу та Оже-спектроскопії.

2. Показано, що електронно-зондовим мікроаналізом із застосуванням програми корекції за способом Філібера — Тіксє та Рейтера можна досліджувати об'єкти, товщина яких не менша кількох сотень нанометрів.

3. Виявлено, що результати визначення складу плівок, отримані як електронно-зондовим методом, так і Оже-електронною спектроскопією, не відповідають складу масивного зразка. Це пояснюється різною температурою та швидкістю випаровування компонентів плівок, унаслідок чого порушується співвідношення вмісту компонентів у плівці порівняно з масивним зразком,

який розпилюють. Для відтворення складу масивного зразка необхідно збільшити температуру випаровувача.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Kämmerer S.* The Heusler alloy Co₂MnSi in thin films: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld / S. Kämmerer. — Bielefeld, 2004. — 106 s.
2. *Еремеев С. В.* Исследование границ раздела сплава Гейслера — полупроводник / С. В. Еремеев, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова // Физика твердого тела. — 2008. — Т. 50, № 2. — С. 250—260.
3. *Огнев А. В.* Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы / А. В. Огнев, А. С. Самардак // Вестник ДВО РАН. — 2006. — № 4. — С. 70—80.
4. *Ирхин В. Ю.* Полуметаллические ферромагнетики / В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон // Успехи физических наук. — 1994. — Т. 164, № 7. — С. 705—724.
5. *Willich P.* Electron probe microanalysis of sub-micron alloy films / P. Willich // Journal de Physique, — 1984. — Т. 45, № 2. — Р. С. 2—621; — С. 2—624.
6. *Легкова Г. В.* Методика электронно-зондового анализа мелких объектов / Г. В. Легкова, В. И. Татаринцев // Минералогический журнал. — 1981. — Т. 3, № 3. — С. 97—102.
7. *Слусар Т. В.* Теоретичні засади дослідження тонких плівок електронно-зондовим методом: зб. тез X між. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 7–8 квітня 2010 р. / Т. В. Слусар, Д. В. Гребенщиков, О. М. Сущенко. — К.: НАУ, 2010. — С. 206.
8. *Гребенщиков Д. В.* Дослідження напівпровідникових ферромагнітних плівок методом електронно-зондового мікроаналізу: зб. тез X між. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 7–8 квітня 2010 р. / Д. В. Гребенщиков, Т. В. Слусар, О. М. Сущенко. — К.: НАУ, 2010. — С. 191.
9. *Сущенко О. М.* Методи дослідження тонких плівок: зб. тез X між. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 7–8 квітня 2010 р. / О. М. Сущенко, Д. В. Гребенщиков, Т. В. Слусар. — К.: НАУ, 2010. — С. 207.