

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Воронежский государственный технический университет»

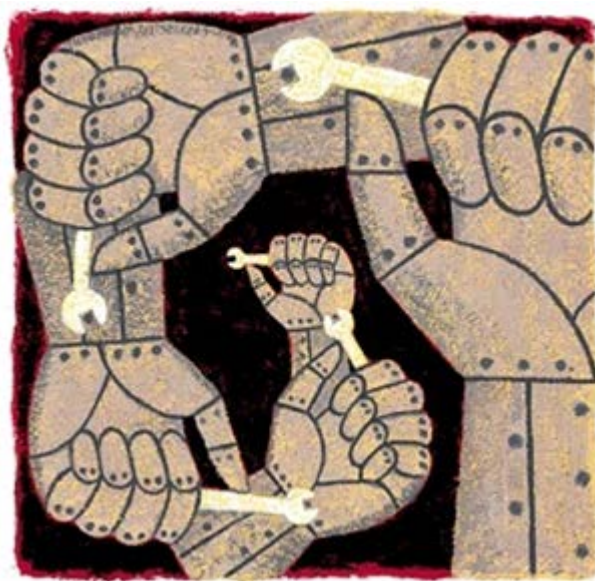
кафедра физики твердого тела

**СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ  
МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к лабораторным работам

для студентов направления 16.04.01 «Техническая физика» (программа магистерской подготовки «Прикладная физика твердого тела») и направления 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» (программа магистерской подготовки «Материалы и устройства функциональной электроники»)



Воронеж 2022

УДК 621.38

*Составитель:*

*О.В. Стогней*

**Специальные вопросы микро- и нанотехнологий:** методические указания к лабораторным работам для студентов направления 16.04.01 «Техническая физика» (программа магистерской подготовки «Прикладная физика твердого тела») и направления 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника» (программа магистерской подготовки «Материалы и устройства функциональной электроники») / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост.: О.В. Стогней. - Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2022. - 73 с.

Приводятся краткие теоретические сведения, схемы и описание лабораторного оборудования, последовательность выполнения работы, лабораторные задания и контрольные вопросы для подготовки.

Издание предназначено для студентов первого курса очной формы обучения по магистерским программам.

Методические указания подготовлены в электронном виде и содержатся в файле «СпецВпрМкр-НТ.pdf».

Ил. 24.

**УДК 621.38**

**Рецензент** - Е.К. Белоногов, д-р физ.-мат. наук, проф., профессор кафедры физики ВГТУ

*Рекомендовано методическим семинаром кафедры ФТТ и методической комиссией ФРТЭ Воронежского государственного технического университета в качестве методических материалов*

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### Исследование температурной зависимости электросопротивления аморфных металлических сплавов при нагреве. Определение температуры кристаллизации

**Цель:** *Ознакомиться с особенностями температурной зависимости электросопротивления аморфных металлических сплавов и с основными параметрами, которые могут быть получены на основе анализа такой зависимости.*

*Исследовать процесс кристаллизации аморфного сплава, определить значение температуры кристаллизации.*

#### 1. Общие сведения

Температурная зависимость электросопротивления аморфных металлических сплавов, имеющих неупорядоченную атомную структуру, заметно отличается от температурной зависимости электросопротивления кристаллических сплавов, характеризующихся наличием атомной упорядоченности. На рис. 1 приведена температурная зависимость электросопротивления типичных сплавов металл - металлоид  $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$  и  $\text{Nb}_{40}\text{Ni}_{60}$ , находящихся в жидком ( $l$ ), аморфном ( $g$ ) и кристаллическом ( $C_r$ ) состояниях. Как следует из представленных данных, электросопротивление аморфных сплавов выше (обычно оно составляет 100 - 300 мкОм·см), чем кристаллических. Изменение электросопротивления при переходе от жидкого к аморфному состоянию происходит непрерывно. Это становится вполне очевидным, если проинтерполировать участки кривых  $\rho(T)$ , отвечающих жидкому ( $l$ ) и аморфному ( $g$ ) состояниям (пунктирные линии на рисунке). В то же время переход от жидкого ( $l$ ) к кристаллическому ( $C_r$ ) состоя-

нию сопровождается резким уменьшением сопротивления.

Помимо этого, электросопротивление аморфных сплавов, в отличие от кристаллических, слабо изменяется с температурой - температурный коэффициент электрического сопротивления (ТКС) имеет значения не превышающие  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$   $K^{-1}$ . Знак ТКС может быть как положительным, так и отрицательным, то есть сопротивление аморфных металлических сплавов уменьшается при росте температуры, чего, не наблюдается в кристаллических сплавах.

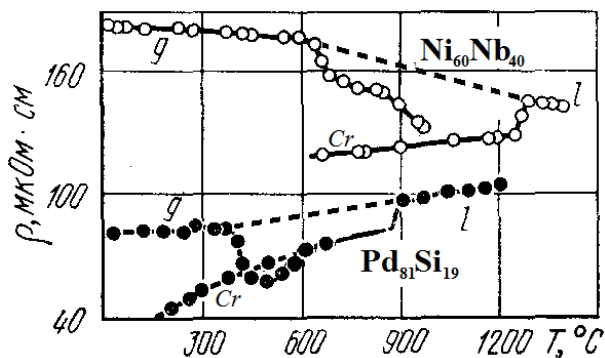


Рис.1. Температурная зависимость электросопротивления сплавов  $Pd_{81}Si_{19}$  и  $Nb_{40}Ni_{60}$ , находящихся в жидком (l), аморфном (g) и кристаллическом (Cr) состояниях

Аморфное состояние является неравновесным, с повышенным значением внутренней энергии относительно более равновесного - кристаллического состояния. Нагрев аморфного материала приводит к тому, что в нем начинаются процессы структурной релаксации, приводящие к относительной стабилизации структуры. При дальнейшем нагреве до температуры, которая называется температура кристаллизации, происходит переход аморфный

структуры в кристаллическую. При кристаллизации аморфного сплава наблюдается резкое изменение большинства его физических свойств. Очевидно, что, исследуя температурную зависимость электрических свойств, можно определить численное значение температуры, при которой протекает процесс кристаллизации. Для подавляющего числа аморфных сплавов процесс кристаллизации сопровождается резким уменьшением электросопротивления, причем это уменьшение может достигать нескольких десятков процентов. Это очевидное следствие кристаллизационного процесса, поскольку в результате его в сплаве формируется упорядоченная структура и носители заряда, двигаясь в периодическом потенциальном поле, в меньшей степени рассеиваются на фонах, нежели в случае неупорядоченной структуры.

Важно отметить, что при исследовании электросопротивления аморфных сплавов достаточно корректным является предположение о том, что величина сопротивления изменяется пропорционально с изменением количества кристаллической фазы. Данное обстоятельство позволяет количественно оценивать степень «закристаллизованности» аморфного сплава.

## 2. Корреляция Муиджи

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по результатам исследования электросопротивления аморфных металлических сплавов. В зависимости от химического состава можно выделить три группы аморфных сплавов.

1) Простой металл - простой металл (к этой же группе относятся и сплавы благородных металлов). Типичные значения удельного электросопротивления сплавов этой группы обычно не превышает  $100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , а

ТКС у сплавов этой группы может быть как положительным, так и отрицательным;

2) Переходный металл - металлоид. Электросопротивление аморфных сплавов этой группы имеет величину 100 - 200 мкОм·см, знак ТКС меняется от положительного на отрицательный, когда сопротивление превышает ~ 150 мкОм·см;

3) Переходный металл - переходный (или редкоземельный) металл. Сплавы этой группы являются самыми высокорезистивными (их удельное сопротивление всегда больше 200 мкОм·см). Кроме того, знак ТКС этих сплавов всегда отрицателен.

Характерно, что наличие отрицательного ТКС при столь высоком сопротивлении ни в коем случае не является особенностью именно аморфных сплавов, поскольку эта закономерность часто наблюдается и в кристаллических сплавах.

Между величиной остаточного электросопротивления (то есть сопротивления, измеренного вблизи абсолютного нуля, когда тепловые колебания атомов "выморожены") и знаком ТКС многих аморфных и кристаллических сплавов существует корреляция, которая носит название корреляции Муиджи (Рис. 2). Суть её сводится к следующему: чем выше численное значение остаточного удельного сопротивления сплава тем выше вероятность того, что значение ТКС этого сплава будет не положительным, а отрицательным. Изменение знака ТКС сплавов происходит когда их удельное сопротивление находится в интервале значений 100 - 200 мкОм·см. Используя корреляцию Муиджи можно формировать сплавы с близким к нулю ТКС используя в качестве основного критерия величину удельного сопротивления.

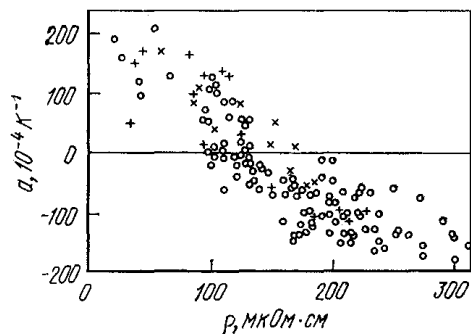


Рис.2. Корреляция Муиджи между удельным остаточным сопротивлением сплавов и величиной (знаком) ТКС

### 3. Описание экспериментальной установки

Исследование температурной зависимости электросопротивления аморфных тонкопленочных образцов осуществляется потенциометрическим двух-зондовым методом. В работе исследуются аморфные металлические сплавы, в которых реализуется металлическая проводимость, поэтому абсолютное сопротивление образцов составляет несколько Ом (обычно 2-4 Ом). В потенциометрических методах степень изменения электрического сопротивления образцов определяется по изменению электрического напряжения, которое возникает в образце при пропускании через него электрического тока. Проблема заключается в том, что при малом сопротивлении образца и измеряемая величина напряжения будет невысока (несколько милливольт). При нагреве образца, расположенного внутри печи, в нем возникают температурные градиенты, что приводит к появлению термо-ЭДС, которая также будет фиксироваться измерительным вольтметром. Более того, величина термо-ЭДС и величина напряжения, обусловленная сопротивлением образца, соизмеримы по своей величине.

Для того, чтобы учесть влияние термо-ЭДС необходимо проводить два измерения при фиксированной температуре. Одно – при пропускании электрического тока через образец. В этом случае измеряется суммарное напряжение (алгебраическая сумма возникающей термо-ЭДС и величиной падения напряжения на образце, вызванного сопротивлением материала электрическому току). Второе – при нулевом токе через образец. В этом случае измеряется только величина термо-ЭДС (второго слагаемого нет поскольку отсутствует электрический ток). Результирующее значение напряжения получают при сложении или вычитании (в зависимости от знака напряжений) результатов этих двух измерений. На рисунке 3 приведена принципиальная схема измерения. Значение сопротивления образца рассчитывается в соответствии с законом Ома с использованием полученных значений напряжения и тока.

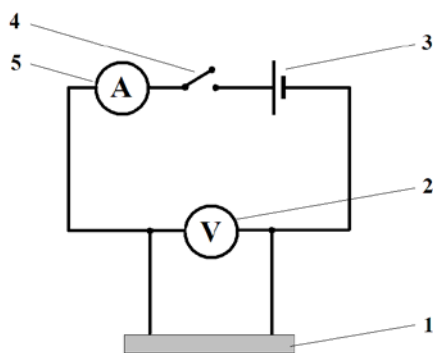


Рис. 3. Принципиальная схема измерения электрического сопротивления аморфного образца двух-зондовым методом.

1 – образец, 2 - вольтметр, 3 - источник тока, 4 - размыкатель цепи, 5 – амперметр.



Собственно температурная зависимость электросопротивления образцов измеряется на установке, блок-схема которой представлена на рис. 4. В вакуумной камере (1) размещена печь из кварцевой трубки (2) с нагревателем (3), расположенном на внешней поверхности трубки. Нагреватель печи выполнен из вольфрамовой проволоки диаметром 0,8 мм. Для контроля температуры в непосредственной близости к образцу установлена термопара хромель-алюмель (4). Напряжение с термопары фиксируется вольтметром (9) типа В7-78. В печь помещен аморфный образец (5). Питание печи осуществляется переменным током с помощью переменного трансформатора (7) с командным прибором (8), обеспечивающим определенную скорость нагрева. Для предотвращения окисления образца измерения проводятся в вакууме  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Торр.

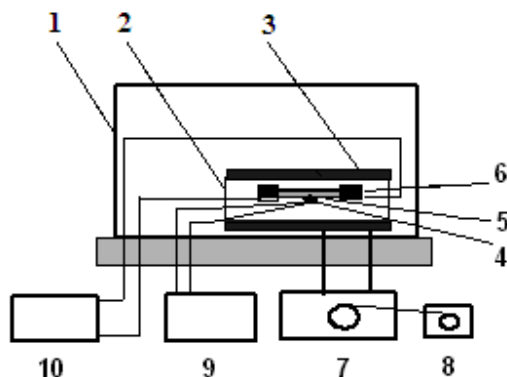


Рис. 4. Схема установки для измерения температурной зависимости электросопротивления аморфных сплавов образцов:

1 – вакуумная камера; 2 – кварцевая трубка; 3 – нагреватель; 4 – термопара; 5 – подложка с образцом; 6 – контакты; 7 – ЛАТР; 8 – командный прибор КЭП-12у; 9 – вольтметр В7-78, для измерения ЭДС термопары; 10 – блок измерения сопротивления образца

#### 4. Практическое задание

1. Зафиксировать прижимные зонды на исследуемом образце.

2. Поместить образец в печь, зафиксировать выводы зондов и проверить качество электрических контактов, измерив сопротивление образца при открытой камере до начала вакууммирования.

3. Опустить колпак вакуумной камеры, откачать объем камеры до давления  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.

4. Подать напряжение на трансформатор (7, рис.4), включить редуктор (8, рис. 4).

5. Измерить температурную зависимость сопротивления образца от комнатной температуры до 700 °С.

5.1. Фиксировать значение сопротивления образцов при нагреве в интервале температур 20 - 700 °С, с шагом 10 градусов.

5.2. Охладить образец до температуры  $\sim 150$  °С, измеряя при этом его сопротивление («обратный ход»), с шагом 50 градусов.

По результатам измерений необходимо заполнить таблицу:

| № | ЭДС<br>Термо-<br>пары,<br>mV | Темпера-<br>тура, С | U <sub>1</sub> ,<br>mV | U <sub>2</sub> ,<br>mV | U <sub>1</sub> -U <sub>2</sub> ,<br>mV | I,<br>m<br>A | R <sub>обр</sub><br>Ом |
|---|------------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------------|--------------|------------------------|
| 1 |                              |                     |                        |                        |                                        |              |                        |
| 2 |                              |                     |                        |                        |                                        |              |                        |
| 3 |                              |                     |                        |                        |                                        |              |                        |

где  $U_1$  и  $U_2$  – это напряжение измеренное при пропуске тока через цепь и без тока (т.е. только термо-ЭДС), соответственно;

$U_1 - U_2$  – результирующее напряжение (без термо-ЭДС);

$I$  – ток в цепи измерения;

$R$  – рассчитанное сопротивление образца.

6. По полученной температурной зависимости определить значение температуры кристаллизации аморфного сплава. Определить температуру, при которой примерно половина объема материала закристаллизована.

7. По полученным зависимостям (зависимость при нагреве и охлаждении) рассчитать значения температурного коэффициента сопротивления аморфного сплава (до кристаллизации) и закристаллизованного сплава.

8. Определить ширину температурного интервала в котором протекает процесс кристаллизации.

9. Определить удельное сопротивление аморфного сплава и проверить соответствие полученных значений корреляции Муиджи.

## 5. Контрольные вопросы

1. Перечислить основные отличия электросопротивления аморфных металлических сплавов от электросопротивления кристаллических аналогов (абсолютные значения, знак ТКС).

2. Объяснить, чем вызван положительный знак ТКС у кристаллических металлических сплавов.

3. Объяснить в чем суть корреляция Муиджи.

4. Что происходит с электросопротивлением аморфного металлического сплава при его кристаллиза-

ции? В чем причина такого поведения электросопротивления?

5. Изложить методику исследования температурной зависимости электросопротивления аморфного металлического сплава.

6. Изложить методику определения значения температуры кристаллизации аморфного металлического сплава по температурным зависимостям электросопротивления.

7. Для чего необходимо производить два измерения («с током» и «без тока») в каждой температурной точке при измерении зависимости  $R(T)$ ?

8. Почему измерения температурной зависимости сопротивления образцов должны проводиться в вакууме?

9. Как изменяется структура аморфного металлического сплава при кристаллизации?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### Исследование влияния кристаллизации на величину коэрцитивной силы аморфного ферромагнитного сплава.

**Цель:** *Провести исследование магнитных характеристик тонких аморфных пленок с помощью вибрационного магнетометра.*

*Изучить влияние кристаллизации аморфного ферромагнетика на величину коэрцитивной силы.*

#### 1. Теоретические сведения

В 1960 году Советский физик А.И.Губанов теоретически обосновал возможность формирования магнитоупорядоченного состояния (ферромагнетизма) в аморфном (то есть структурно неупорядоченном) сплаве ферромагнитных элементов. До этого момента были серьёзные сомнения в возможности существования магнитоупорядоченных фаз в материале с дисперсией межатомных расстояний. Экспериментальное подтверждение того, что в аморфных сплавах возможен ферромагнетизм было получено лишь в 1965 году, когда удалось создать аморфные сплавы в системах Co-P и Ni-P.

Аморфные ферромагнетики, точно так же как и кристаллические, в отсутствии внешнего поля разбиваются на магнитные домены с тем, чтобы снизить суммарную внутреннюю энергию. В этом смысле нет никакой качественной разницы между кристаллическими и аморфными материалами. С другой стороны, существуют количественные различия в магнитных характеристиках аморфных и кристаллических сплавов, обусловленные структурными особенностями этих материалов.

Известно, что перемагничивание ферромагнитных материалов определяется двумя процессами. *Во-первых*, про-

цессами вращения вектора намагниченности. Это происходит в том случае, когда в материале отсутствуют «зародыши» перемагничивания, то есть «зародыши» доменов, чья намагниченность противоположна направлению намагниченности основного объема материала. Во-вторых, процессами образования таких «зародышей» и их последующим ростом, то есть увеличением размера доменов, чья намагниченность параллельна направлению внешнего магнитного поля. Соответственно, магнитный гистерезис может быть обусловлен двумя причинами: необратимыми процессами вращения вектора намагниченности (то есть задержкой образования «зародышей» перемагничивания) или задержкой смещения доменных границ (доменных стенок) при увеличении доменов, формирующихся из существующих «зародышей».

Если рассматривать разницу между перемагничиванием кристаллического материала и аморфного, то основной механизм, связанный с имеющимися различиями между аморфной и кристаллической структурой и обуславливающий различия в величине коэрцитивной силы материалов — это движение доменных стенок.

Конечно, существует гистерезис, связанный с вращением вектора намагниченности (то есть с образованием «зародыша»), и этот гистерезис обусловлен наличием кристаллографической анизотропии у ферромагнитных материалов и понятно, что переход к аморфной структуре (в которой кристаллографическая анизотропия отсутствует по определению) должен снижать величину коэрцитивности. Однако, перемагничивание только за счёт вращения магнитного момента реализуется лишь в определённых типах магнетиков. Такими материалами являются нанокристаллические и нанокompозитные ферромагнетики, тонкие (менее тысячи ангстрем) ферромагнитные пленки, ультрадисперсные по-

рошки, коллоидные ферромагнитные микропримеси внутри неферромагнитной матрицы. В обычных поликристаллических или аморфных ферромагнетиках задержка в появлении «зародышей» перемагничивания в той или иной степени всегда имеет место и основное различие в величине коэрцитивной силы материала определяется вторым механизмом.

При перемещении доменной стенки внутри ферромагнетика под действием внешнего магнитного поля, она взаимодействует со структурными дефектами, и это взаимодействие препятствует движению доменной границы. Чем больше величина силы, с которой граница домена взаимодействует с дефектом (сила пиннинга), тем, соответственно, выше должна быть напряженность магнитного поля, чтобы преодолеть это взаимодействие и обеспечить дальнейшее перемещение доменной стенки. Подавляющее число кристаллических материалов являются поликристаллами (получить монокристаллический ферромагнетик можно, но это дорого и такая структура не будет долговечной). Границы зёрен в поликристаллах это протяжённые дефекты, которые при перемагничивании ферромагнетиков играют роль наиболее значимых центров пиннинга. Очевидно, что наличие таких центров требует более высоких значений напряженности внешнего магнитного поля для перемещения доменных стенок при перемагничивании материала.

Аморфные сплавы характеризуются отсутствием дальнего порядка, структурной однородностью, изотропностью и, как следствие этого, отсутствием границ зёрен как таковых. Следовательно, в этих материалах в принципе нет такого количества и столь же эффективных центров пиннинга, как в кристаллических ферромагнетиках. Конечно, аморфные сплавы характеризуются высокой плотностью структурных дефектов (поры, оборванные связи, искажённые межатомные связи, неоднородности плотности и т.п.)

однако средняя сила взаимодействия доменной стенки с такими дефектами значительно меньше, чем сила взаимодействия с границами зёрен в поликристаллах. Всё это и определяет более низкие значения коэрцитивной силы у аморфных сплавов по сравнению с кристаллическими аналогами. Учёт же всего комплекса физических свойств аморфных ферромагнитных сплавов делает их чрезвычайно перспективными для использования в качестве магнитомягких материалов.

## 2. Исследование кривой намагничивания тонких пленок

Основными параметрами любого ферромагнитного материала является коэрцитивная сила, остаточная намагниченность ( $I_R$ ) и намагниченность насыщения ( $I_S$ ). Абсолютные значения этих параметров, характеризующие свойства материала и не зависящие никоим образом от формы образца можно получить на специальных стандартизированных установках и образцах торроидальной формы. Однако в исследовательской практике часто необходимо знать не абсолютное значение какого-либо параметра, а его изменение при различных внешних воздействиях (температура, давление, электромагнитное излучение различных частот и т.п.). Кроме того, исследуемые образцы имеют, как правило, произвольную форму, могут быть в виде порошков, тонких плёнок и т.п. Поэтому широкое распространение получили методики позволяющие измерять образцы любой формы и любого вида, с последующим пересчетом получаемых значений с помощью определенных коэффициентов. Одна из таких методик, широко применяемая для исследования тонких магнитных пленок, использует закон электромагнитной ин-



дукции, а комплекс оборудования, на котором происходят измерения, носит название вибрационный магнетометр.

### 3. Экспериментальная часть

Вибрационный магнетометр это измерительная установка, позволяющая проводить измерения магнитных характеристик твердых тел с помощью магнитоэлектрического метода.

Магнитоэлектрический метод измерений основан на использовании *закона электромагнитной индукции*, суть которого заключается в возникновении электрического тока в замкнутом контуре при изменении плотности магнитного потока, проходящего через этот контур.

Применительно к вибрационному магнетометру этот закон выражает связь между ЭДС ( $e_{и}$ ), возникающей на концах электропроводящего контура с площадью  $S$ , и величиной магнитного момента образца ( $p_m$ ), при условии, что данный контур пересекается некоторой частью ( $\eta$ ) магнитного потока ( $\Psi$ ), создаваемого образцом, объем которого  $V$ :

$$e_{и} = -d\Psi / dt = -\eta \frac{d}{dt} \int \vec{B} \cdot d\vec{S} = -\frac{\eta \mu_0}{V} \frac{d}{dt} \int \vec{p}_m \cdot d\vec{S}, \quad (1)$$

$p_m$  – магнитный момент образца,

$B$  – индукция, создаваемая образцом,

$\mu_0$  – магнитная постоянная.

В случае вибрационного магнетометра электропроводящим контуром являются измерительные катушки. Обычно применяют четыре измерительные катушки, соединенные последовательно. Такая конфигурация из четырех катушек снижает паразитные шумы и повышает

чувствительность метода. Магнитным потоком  $\Psi$  является магнитное **поле**, которое **создает** вокруг себя **образец**, обладающий магнитным моментом. Таким образом, величина  $e_H$ , возникающая в измерительных катушках, зависит от величины магнитного момента образца. Если намагниченный образец совершает колебания (вибрирует) с частотой  $f$  вдоль оси  $y$  относительно катушки с числом витков  $w'$  по закону  $y=y'+Y\cos\omega t$ , то магнитный поток через контур будет  $\Psi_w=\mu_0\eta w'SV^{-1}p_m Y\omega\sin\omega t$ , где  $Y$  – амплитуда колебаний;  $y'$ - неточность установки начального положения образца по оси  $y$ . Отсюда следует, что возникающая в контуре ЭДС также будет меняться по синусоидальному закону:

$$e_H = \mu_0\eta w'SV^{-1}p_m Y\omega\sin\omega t, \quad (2)$$

а постоянная составляющая возникающего сигнала будет равна

$$e_H = 4\mu_0\eta w'SV^{-1}p_m Yf. \quad (3)$$

Таким образом, сигнал, возникающий в измерительных катушках, будет пропорционален частоте колебаний, амплитуде колебаний, площади контура, сцепленной с потоком, объёму образца и, самое главное, магнитному моменту образца. Обычно все параметры (частота, амплитуда, площадь катушек) остаются неизменными, поэтому ЭДС, возникающая в катушках, пропорциональна магнитному моменту. Измеряя величину наводимой в катушках ЭДС можно определить величину магнитного момента образца.

Аппаратно вибрационный магнетометр устроен следующим образом (см. рис. 1). Образец 1, расположенный

между измерительными катушками 2, обладая собственным магнитным моментом  $p_m$ , создает вокруг себя магнитное поле (собственное поле образца), которое пересекает витки измерительных катушек 2. Если образец совершает колебания (вибрирует в вертикальном направлении), то вместе с ним в вертикальном направлении перемещается и магнитный поток (его собственное магнитное поле), связанный с образцом. Таким образом, получается, что поле, в котором находятся витки измерительных катушек 2, постоянно меняется.

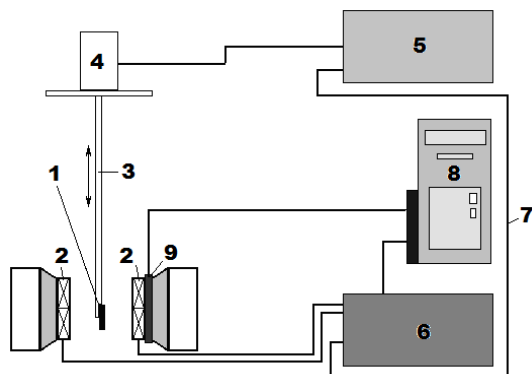


Рис. 1 Схема вибрационного магнетометра

1 – образец, 2 – измерительные катушки, 3 – шток, 4 – источник механических колебаний, 5 – генератор синусоидальных сигналов Г6-26, 6 – селективный усилитель УПИ-2, 7 – канал подачи опорного сигнала на усилитель, 8 – регистрирующий компьютер с платой аналого-цифрового преобразования, 9 – датчик Холла

Еще раз следует подчеркнуть, что поле, пронизывающее катушки 2, меняется вследствие того, что сам образец перемещается относительно катушек. Изменяющееся магнитное поле индуцирует в витках измерительных катушек ЭДС  $e_n$ , пропорциональную магнитному моменту

образца в соответствии с выражением (1). Если образец неподвижен, то тогда изменение потока в измерительных катушках отсутствует и ЭДС, соответственно, не возникает.

Образец закреплен на длинном штоке (3), передающем ему колебания от специального устройства (4), в котором механические колебания возбуждаются благодаря электрическому синусоидальному сигналу, поступающему с генератора (5). Полезный сигнал, возникающий в измерительных катушках, представляет собой синусоиду с частотой, равной частоте колебания образца. Сигнал, возникающий в измерительных катушках, как правило, очень слабый, поэтому он подается на селективный усилитель УПИ-2 (6). С помощью этого усилителя сигнал, идущий от измерительных катушек, преобразуется в постоянный и усиливается до значений, которые могут быть зарегистрированы с помощью обычных приборов (в данном случае это плата аналого-цифрового преобразования компьютера). Особенностью усилителя УПИ-2 является то, что он усиливает лишь те колебания, частота которых совпадает с частотой опорного сигнала (7). Поскольку в качестве опорного сигнала используется тот же сигнал, что и сигнал, поступающий на устройство возбуждения механических колебаний (4), именно ЭДС, наводимая образцом в измерительных катушках (2), будет усиливаться УПИ-2, в то время как колебания других частот (различные шумы) усиливаться не будут. Усиленный полезный сигнал поступает на плату АЦП регистрирующего компьютера (8). Этот сигнал, пропорциональный по величине магнитному моменту образца, будет откладываться по оси ординат на измеряемой зависимости.

При исследовании кривых намагничивания (или кривых перемагничивания) необходимо плавно менять магнитное поле, воздействующее на образец. С этой целью

вибрационный магнетометр смонтирован в зазоре между сердечниками электромагнита. Цепь питания электромагнита показана на (рис. 2). Она включает в себя переменный трехфазный автотрансформатор 1 с помощью которого можно изменять питающее напряжение катушек электромагнита (5) от нуля до 150 В. Переменное напряжение с автотрансформатора подается на диодный выпрямитель (2) и RC фильтр (3), после чего (уже постоянное и с минимальными биениями) через переключатель полярности магнита (4) поступает на катушки (5).

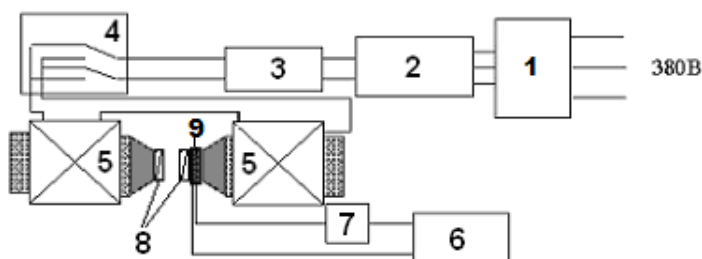


Рис. 2. Система создания внешнего магнитного поля для перемagnичивания образца:

1 – трехфазный переменный автотрансформатор, 2 – выпрямитель, 3- RC-фильтр, 4 – переключатель полярности электромагнита, 5 -катушки электромагнита, 6 – источник постоянного тока, 7 – амперметр, 8 – измерительные катушки магнетометра (на рис. 1 они обозначены цифрой 2), 9 - датчик Холла

Таким образом, цепь питания позволяет плавно и равномерно менять магнитное поле в зазоре между сердечниками электромагнита в пределах 0 – 11 кЭ. Напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита определяется с помощью датчика Холла 9, запитываемого источником постоянного тока (6), стабильность которого контролируется амперметром (7). Холловское напряжение,

пропорциональное напряженности магнитного поля в зазоре электромагнита, подается на регистрирующий компьютер (на рис. 1, поз. 8).

При измерении образцов произвольной формы на вибрационном магнетометре всегда возникает проблема, связанная с тем, что вследствие наличия внутреннего поля размагничивания образца реальное значение напряженности эффективного поля внутри его оказывается меньше прикладываемого. В случае тонких пленок эта проблема решается просто. Известно, что, когда толщина образца ( $d$ ) значительно меньше его ширины ( $s$ ) и длины ( $l$ ), т.е. выполняется условие  $d/s \ll 1$  и  $d/l \ll 1$ , а намагничивание осуществляется вдоль плоскости образца - коэффициент размагничивания близок к единице. Поэтому исследуемые образцы располагают параллельно внешнему магнитному полю. Поскольку обычно толщина исследуемых образцов составляет несколько мкм, а линейные размеры  $10 \times 3$  мм, то вполне корректным является приближение, в соответствии с которым поле внутри образцов равно приложенному полю.

#### 4. Практическое задание

1. Закрепить аморфный образец, полученный закалкой из жидкого состояния, на штоке магнетометра.

2. Снять кривую намагничивания этого образца в соответствии с установленным порядком.

3. По кривой намагничивания определить величину коэрцитивной силы исследуемого аморфного сплава.

4. Извлечь измеренный аморфный образец и закристаллизовать его, подвергнув термическому отжигу.

5. Поместив закристаллизованный образец в магнетометр снять кривую намагничивания и определить величину коэрцитивной силы.

6. Сопоставить значения коэрцитивной силы сплава в аморфном состоянии и закристаллизованном.

7. Сформулировать выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Чем отличается структура аморфных ферромагнетиков от структуры кристаллических ферромагнетиков?

2. Возникают ли в ферромагнетиках с аморфной структурой домены, подобно тому, как это происходит в кристаллических ферромагнетиках?

3. За счет каких процессов происходит перемангничивание аморфных ферромагнитных сплавов?

4. Влияет ли структурная неупорядоченность аморфных ферромагнитных сплавов на механизмы перемангничивания?

5. Влияет ли структурная неупорядоченность аморфных ферромагнитных сплавов на величину коэрцитивной силы?

6. Объяснить причину магнитомягкости аморфных ферромагнитных сплавов.

7. Какой физический закон лежит в основе работы вибрационного магнетометра?

8. Объяснить принцип работы вибрационного магнетометра.

9. Объяснить, почему необходимо перемещение образца (нахождение образца на вибрирующем штоке) при измерении его намагниченности с помощью магнетометра.

10. От чего зависит величина амплитуды ЭДС, возникающей в измерительных катушках?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### Исследование микротвердостинанокристаллических покрытий. Закон Холла-Петча

**Цели:** *Ознакомиться с методикой измерения микротвердости тонкопленочных образцов с помощью микротвердомера ПМТ-ЗМ.*

*Исследовать зависимость микротвердостинанокондитных тонкопленочных покрытий от концентрации металлической фазы (размера металлических нановключений).*

#### 1. Механизмы деформации твердого тела

При исследовании механических свойств объемных материалов классическим методом является «запись» диаграммы деформации в которой экспериментально измеряются два параметра: деформация тела ( $\epsilon$ ) и механическое напряжение ( $\sigma$ ), возникающее при этом в теле. На рис. 1 приведена типичная диаграмма деформации для одноосного растяжения образца в форме цилиндра. Очевидно, что кривая  $\sigma = f(\epsilon)$  обнаруживает несколько характерных особенностей. Так, при малых напряжениях наблюдается линейная зависимость деформации от напряжения (участок ОА). После снятия нагрузки форма и размеры образца восстанавливаются, т. е. деформация оказывается обратимой. Обратимость деформации на участке ОА наблюдается только в том случае, если нагрузка прилагается и снимается сравнительно быстро. Если нагрузка приложена в течение большого промежутка времени, то возникает явление «крипа» (ползучести), иными словами возникает необратимая деформация.



Прямолинейный участок ОА называют областью упругой деформации (для твердых тел  $\varepsilon \ll 1\%$ ).

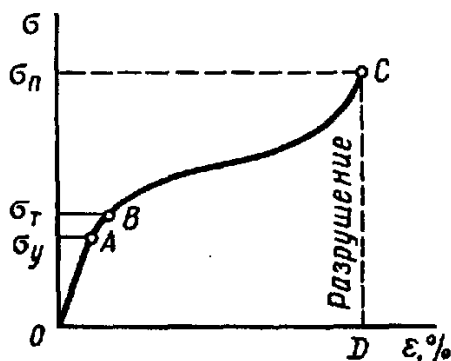


Рис. 1. Пример диаграммы деформации ( $\sigma$ ) твердого тела

За пределами упругой области при переходе через точку А (напряжение, соответствующее этой точке, называют пределом упругости) кривая переходит в так называемую пластическую область. Величина ( $\sigma_T$ ) соответствует пределу текучести - минимальному напряжению, при котором деформация продолжает возрастать без увеличения нагрузки. Точка С кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  соответствует пределу прочности ( $\sigma_n$ ). При достижении предела прочности образец разрушается.

Таким образом, одной из важных численных характеристик механических свойств твердых тел является *прочность* – способность твердых тел сопротивляться разрушению или необратимому изменению формы. Однако далеко не всегда воздействие на твердое тело равномерно распределяется по всему объему материала. Часто воздействие осуществляется локально, в ограниченной области. В этом случае в качестве параметра, характеризующего механические свойства твердого тела, исполь-

зуют величину, называемую твердость. *Твердость* - способность твердых тел сопротивляться пластическому деформированию или хрупкому разрушению при локальном нагружении.

Область упругой деформации в твердых телах весьма незначительна ( $\varepsilon < 1\%$ ) и реальные эксплуатационные характеристики материалов зависят от пластической деформации. Поэтому очевидно, что большое внимание уделяется изучению механизмов пластической деформации твердых тел.

Пластическая деформация состоит в следующем. При приложении внешней силы к кристаллическому телу по их кристаллографическим плоскостям возникают сдвигающие или касательные напряжения. При достижении некоторой критической величины, они могут преодолеть сопротивление межатомной связи данного тела и вызвать необратимые перемещения по кристаллографическим плоскостям. Смещения в кристаллической решетке осуществляются по определенным плоскостям и направлениям. В зависимости от особенностей этих смещений различают смещения скольжением (рис. 2) или двойникованием (рис. 3). Плоскости и направления смещений соответственно принято называть плоскостями и направлениями скольжения и двойникования.

Пластическая деформация скольжением может возникнуть в результате действия скалывающих напряжений, способных вызвать смещение одних частей кристалла относительно других без нарушения связи между ними. Такое смещение называют *скольжением*. Оно составляет сущность процесса пластического течения кристаллических тел. На рис. 2 показано возникновение и развитие остаточной деформации в кристалле (рис. 2 а) при действии сдвигающей силы  $F$ . До тех пор пока не достигнут

предел упругости, кристалл деформируется упруго (рис. 2 б) и касательные напряжения ( $\tau$ ) растут пропорционально относительной деформации сдвига ( $\gamma$ ) (фактически это закон Гука), но после снятия внешней нагрузки атомы возвращаются в свои первоначальные положения. При превышении предела упругости внутри кристалла вдоль определенных плоскостей, называемых *плоскостями скольжения*, происходит сдвиг одной части кристалла относительно другой (рис. 2 в) на одно или несколько атомных расстояний. После снятия внешней нагрузки упругие напряжения решетки снимаются, однако одна часть кристалла остается смещенной относительно другой (рис. 2 г). Из таких малых необратимых смещений, протекающих во многих плоскостях скольжения, складывается остаточная деформация кристалла в целом. Следует добавить, что способность кристалла к пластической деформации определяется прежде всего характером сил связи между его структурными элементами.

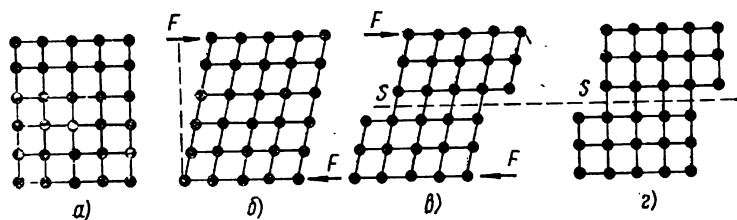


Рис. 2. Пластическая деформация кристалла скольжением

Пластическая деформация *двойникованием* представляет собой процесс последовательного смещения друг относительно друга атомных плоскостей, параллельных плоскости двойникования, на одно и то же расстояние, составляющее некоторую (меньшую) часть параметра решетки. На рис. 3 приведена схема двойникования кри-

сталла  $AECDA$ ; область  $ABCD$  представляет собой недеформированную часть кристалла,  $BECB$  — часть, испытавшую двойникование,  $BC$  — ось двойникования. Крестиками обозначены положения атомов до двойникования. Плоскость, проходящая через ось двойникования и отделяющая двойниковую область от неискаженной части кристалла, называется *плоскостью двойникования*.

На рис. 3 видно, что при двойниковании атомы плоскости 11 сдвинуты относительно плоскости двойникования  $BC$  в направлении двойникования на часть атомного расстояния. Плоскость 22 сдвинута на такую же часть атомного расстояния относительно плоскости 11 и на удвоенную часть этого расстояния относительно плоскости двойникования и т. д. Иначе говоря, каждая атомная плоскость, параллельная плоскости двойникования, смещается вдоль самой себя на расстояние, пропорциональное расстоянию ее от плоскости двойникования. В результате этого атомы в двойниковой области занимают положения, соответствующие зеркальному отображению структуры недеформированной части кристалла относительно плоскости двойникования.

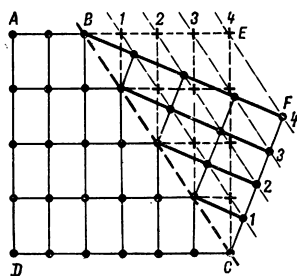


Рис. 3. Пластическая деформация двойникованием

Значение прочности кристаллов на сдвиг, вычисленное на основе описанных механизмов, оказалось на 3 - 4

порядка (!) больше реально измеряемых значений (например, в железе теоретические и реальные напряжения равны соответственно - 2600 МПа и 20 МПа). Следовательно, при деформации твердого тела в нем реализуется механизм, который приводит к значительному снижению прочности и при котором в каждый момент имеет место смещение относительно малого количества атомов. Это привело к развитию дислокационной модели пластического течения кристаллов.

Наличие дислокаций в твердом теле приводит к тому, что сдвиг начинается не по всей плоскости одновременно, а только в каком-либо одном месте, а затем, под действием касательных напряжений, распространяется по всей плоскости скольжения, при этом в направлении скольжения, указываемом вектором Бюргерса  $b$ , перемещается и сама дислокация. На рис. 4 приведена схема развития единичного сдвига (на одно межатомное расстояние) верхней части кристалла по отношению к нижней при наличии в плоскости скольжения краевой дислокации.

Как видно из рис. 4, для передвижения дислокации необходимо затратить сравнительно небольшие усилия, поскольку для перемещения дислокации на одно межатомное расстояние из точки А в точку А' требуется лишь незначительное смещение атомов из положений, обозначенных темными кружками, в положения, обозначенные светлыми кружками. В отличие от деформации, приводящей к скольжению в идеальном кристалле, когда все смещения должны происходить одновременно, деформация в присутствии дислокации осуществляется большим числом последовательных перемещений атомов.

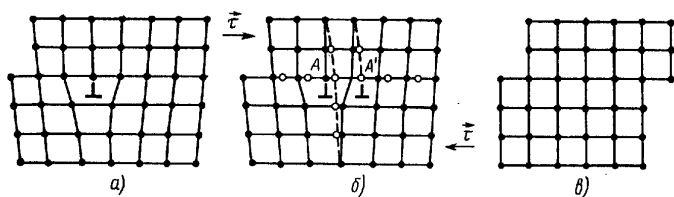


Рис. 4 Движение краевой дислокации, приводящее к образованию ступеньки единичного сдвига: а — исходное состояние кристалла, б — дислокация переместилась на одно межатомное расстояние, а — дислокация достигла поверхности кристалла и совершила единичный сдвиг



Интересно, что перемещение дислокационного типа имеет место и в живой природе — это движение гусеницы, показанное на рисунке. Гусеница перемещается в пошаговом режиме: от поверхности она отрывает только одну пару лапок, переносит их по воздуху, опускает на землю, затем повторяет это со следующей парой лапок и так далее. После того как таким образом будут перенесены по воздуху все пары лапок, вся гусеница в целом переместится на расстояние, на которое поочередно смещалась каждая из пар лапок. Ни одну из пар лапок гусеница не волочит по земле. Именно поэтому и ползет легко. Пару лапок, не соприкасающихся с землей можно сравнить с экстраплоскостью. Гусеница сместится на один шаг только после того, как такая "экстраплоскость" переместится вдоль всего тела.

Понимание того, что именно движение дислокаций приводит к значительному снижению твердости и прочности материалов, позволяет искать способы, улучшающие механические характеристики твердых тел. Одним из таких способов является поиск и создание материалов, чья структура должна затруднять или полностью блокировать движение дислокаций.

Самый простой и очевидный метод блокирования движения дислокаций - уменьшение размеров зёрен в поликристаллическом материале. Это объясняется тем, что дислокация не может перейти границу зерна, так как в новом зерне плоскости скольжения не будут совпадать с плоскостью движения дислокации. Дальнейшая деформация может продолжаться лишь в результате возникновения новой дислокации в соседнем зерне, поэтому чем мельче зерно, тем выше прочность металла. Более того, при определенных размерах зерен (критический размер зависит от материала) зарождение дислокаций в таком маленьком объеме становится невозможным в принципе, что также приводит к увеличению твердости и прочности материалов. Корреляция между твердостью (прочностью) и средним размером зерна в поликристаллическом материале экспериментально прослеживается практически во всех металлах и сплавах. Аналитически такая корреляция выражается соотношением

$$\sigma_T = \sigma_0 + k d^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести,  $\sigma_0$  — внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна (иногда пишут, что  $\sigma_0$  это предел текучести объемного материала),  $k$  — индивидуальная для каждого материала константа. В литературе соотношение (1) носит название соотношение Холла-Петча или закон Холла-Петча. Следует добавить, что блокирование дислокационного механизма деформации не означает, что твердость материала будет достигать теоретической. Деформация будет развиваться посредством других механизмов, просто они потребуют более высоких нагрузок.

В настоящее время наноструктурированные материалы с высокими значениями твердости и прочности чаще всего используются в качестве упрочняющих покрытий. Наиболее простым способом исследования твердости покрытий является метод индентирования. Суть метода сводится к вдавливанию индентора (алмазной пирамидки) в поверхность покрытия. Оценка величины микротвердости материала осуществляется по результатам измерения размеров получившегося отпечатка. Данные измерения твердости по вдавливанию существенно зависят от выбора нагрузки, прикладываемой к индентору, выбора длительности нагружения и выдержки под нагрузкой, правильного размещения отпечатков на исследуемом образце, методики подготовки образцов для исследования и т.д.

Твердость, измеренную методом вдавливания индентора, принято называть микротвердостью, поскольку твердость в этом методе оценивается в ограниченной области, составляющей порядка десятка микрон. Этот термин и будет использован далее по тексту.

В лабораторной работе необходимо провести исследование зависимости микротвердости композитных наноструктурированных тонкопленочных покрытий от содержания керамической фазы. Керамическая фаза в виде наноразмерных включений добавляется в металл для уменьшения среднего размера зёрен металла. Таким образом, количество керамической фазы обратно пропорционально среднему размеру зёрен металлической фазы в композите. При правильном подборе образцов (с разным размером зёрен металлической фазы) можно отследить изменение микротвердости покрытия и сопоставить полученные результаты с законом Холла-Петча.



## 2. Методика измерения микротвердости тонкопленочных объектов

Измерение микротвердости наноструктурированных тонкопленочных покрытий осуществляется методом вдавливания индентора Кнупа с ромбическим основанием. Индентор Кнупа специально разрабатывался для исследования микротвердости тонких пленок и характеризуется тем, что его отпечаток имеет вид вытянутого вдоль одной диагонали ромба (рис. 5).

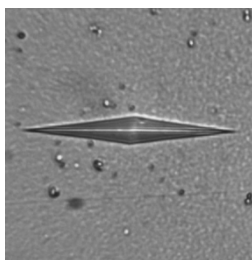


Рис. 5. Вид отпечатка индентора Кнупа.

Использование индентора Кнупа отличается двумя особенностями. Во-первых, деформация материала в области отпечатка имеет такой характер, что длина длинной диагонали ромбического отпечатка остается у восстановленного и не восстановленного отпечатков почти одной и той же, а длина короткой диагонали у восстановленного отпечатка меньше, чем у не восстановленного. Иными словами, измеряя восстановленный отпечаток, мы получаем более реальную (полную) картину деформации покрытия под нагрузкой (учитывается и пластическая и упругая деформации).

Во-вторых, что особенно важно при исследовании тонких пленок, отпечаток Кнупа имеет вид вытянутого

ромба (рис. 5) и большая диагональ ромбовидного отпечатка измеряется легче и точнее, чем диагонали инденторов другой формы при одинаковом погружении. Следствием этого является то, что для обеспечения приемлимой точности измерения длины диагонали индентора Кнупа нужно погрузить в материал на сравнительно небольшую глубину. Это существенно, поскольку при исследованиях микротвердости тонкопленочных покрытий серьезной проблемой является соотношение между глубиной проникновения индентора и толщиной измеряемой пленки. Для корректного определения микротвердости пленок необходимо соблюдать определенное соотношение между толщиной  $h$  и глубиной вдавливания индентора  $h^*$ . Согласно ГОСТ 9450-76 это соотношение должно составлять  $h/h^* \geq 10$ . Данное условие достаточно сложно выполнить в случае тонких пленок толщиной несколько микрон, поскольку для получения качественного, легко измеряемого отпечатка, необходимо чтобы его размеры были максимально велики. Однако при этом глубина погружения также будет велика и условие ГОСТ-а не будет выполняться. Таким образом, при исследованиях микротвердости тонких объектов необходимо соблюдать компромисс между толщиной пленки, величиной нагрузки (т.е. размерами отпечатка) и глубиной проникновения индентора в материал покрытия. Использование индентора Кнупа позволяет успешно решить эту проблему. Например, для пирамиды Виккерса (самая распространенная пирамида при исследованиях микротвердости) глубина погружения вычисляется как  $h = S/26,43$ , а для пирамиды Кнупа  $h = S/72,33$ , где  $S$  – это площадь отпечатка. Таким образом, если для наконечника Виккерса средняя глубина в интервале нагрузки от 0,234 Н до 0,49 Н достигает 1,5 мкм, то для наконечника Кнупа глубина отпечатка (при

такой же площади) составляет не более 0,5 мкм. То есть при использовании наконечника Кнупа влияния подложки на измеряемые значения микротвердости покрытия практически не происходит.

Численное значение микротвердости по методу Кнупа вычисляется по формуле (в единицах твердости):

$$H_k = 1.4515P/L^2 \cdot 10^6 \quad , \quad (2)$$

где  $P$  – нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;

$L$  – значение длины большей диагонали отпечатка, мкм.

Аппаратно определение микротвердости покрытий осуществляется с помощью микротвердомера ПМТ-3М (рис. 6). Для повышения точности измерения и минимизации влияния субъективного фактора оператора прибор ПМТ-3М совмещен с видеокамерой, подключенной к компьютеру. Таким образом, изображение от отпечатка алмазной пирамидки записывается в файл для последующей обработки.



Рис. 6. Общий вид прибора ПМТ-3М

### 3. Практическое задание

Исследовать зависимость микротвердостинаноструктурированных покрытий  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием керамической фазы (введение в железо оксида алюминия позволяет изменять размеры металлических зерен покрытия).

Последовательность выполнения

1. Ознакомиться с процедурой измерения микротвердости на приборе ПМТ-3М.

2. Отобрать образцы для проведения измерений.

3. Включить ПМТ-3М, включить компьютер, запустить программу управления видеокамерой.

4. Поместить первый образец на поворотный столик прибора и зафиксировать его скотчем.

5. Сфокусироваться на поверхности образца (добиться максимальной резкости изображения на мониторе).

6. Поместить гирю весом 50 гр. на шток нагружного механизма прибора.

7. Плавное повернуть столик до упора, затем медленно и плавно опустить с помощью микролифта индентор Кнупа на поверхность образца. Выждать 10 секунд, затем поднять индентор. Далее, с помощью микроподачи, сместить (а не повернуть) предметный столик на несколько микрон в сторону, опустить индентор и сделать новый отпечаток. Таким образом, на каждом образце необходимо получить три отпечатка, смещенных друг относительно друга, для того, чтобы впоследствии вычислить среднее значение.

8. После того как будет получено три отпечатка индентора, а сам индентор будет поднят в верхнее положение, следует развернуть предметный столик в исходное положение, найти с помощью камеры изображение отпечатков и сохранить их в соответствующих файлах. Весьма вероятно, что все три отпечатка не будут видны в одном

поле – очевидно, что тогда нужно будет сохранить полученные изображения в двух разных файлах.

9. После сохранения всех изображений полученных отпечатков, приступить к их обработке.

10. Определить размер бОльшей диагонали отпечатка следует с помощью соответствующей программы на компьютере. Расчет микротвердости образца следует провести в соответствии с выражением (1), подставив в качестве  $L$  – рассчитанное среднее значение (среднее из трех измеренных).

11. Построить зависимость измеренной микротвердости от концентрации керамической фазы. Проанализировать полученную зависимость. Сформулировать выводы.

Результатом выполнения лабораторной работы должна быть концентрационная зависимость микротвердости покрытий Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5. Контрольные вопросы

1. Что такое предел текучести?
2. Что такое предел прочности?
3. В чем разница между прочностью и твердостью?
4. В чем суть пластической деформации?
5. Объяснить механизм пластической деформации. Какова роль дислокаций в пластической деформации кристаллических тел?
6. Как структура может влиять на механические свойства кристаллических тел?
7. Объяснить суть эмпирического закона Холла-Петча.
8. Изложить основные особенности метода измерения микротвердости с помощью индентирования.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### **Исследование зависимости коэрцитивной силы нанокристаллических ферромагнетиков от размера зерен**

**Цель:** Экспериментально получить зависимость коэрцитивной силы нанокристаллического ферромагнитного материала от размера зерна.

#### 1. Теоретические сведения

Коэрцитивная сила ( $H_C$ ) ферромагнитного материала в общем случае зависит от большого числа параметров и рассматривать её как некую абсолютную характеристику материала не вполне корректно. Величина коэрцитивной силы может зависеть от формы образца, от его структуры, от степени дефектности структуры, характера структурных дефектов и т.д. С одной стороны это минус, но с другой стороны чувствительность коэрцитивной силы к параметрам материала, которые могут быть изменены с помощью технологических воздействий, дает инструмент, с помощью которого можно влиять на величину коэрцитивной силы не изменяя химического состава материала. Иными словами, позволяет добиваться значительного улучшения магнитных характеристик, технологической обработкой материала.

Систематизация большого количества экспериментальных данных, касающихся исследования коэрцитивной силы ферромагнетиков в зависимости от их структуры, позволила получить, ставшую уже классической, зависимость  $H_C$  поликристаллических магнетиков от размера зерна. На рис. 1 приведен вариант такой зависимости, полученный для магнитномягких сплавов. Качественно,

абсолютно такие же зависимости получены и для магнитомягких сплавов с той лишь разницей, что значения  $H_C$  там значительно выше. Аналогичная зависимость наблюдается и для порошков (см. рис. 2).

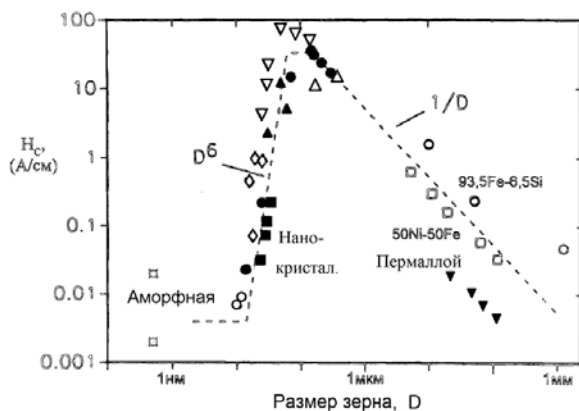


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  от размера зерна для различных магнитомягких сплавов [20]. Нанокристаллические сплавы:  $\blacktriangle$  - Ti-Nb-Si-B,  $\bullet$  - Fe-Cu-Nb-Si-B,  $\diamond$  - Fe-Cu-V-Si-B,  $\blacksquare$  - Fe-Zr-B,  $\nabla$  - Fe-Cu-Zr. Поликристаллические сплавы:  $\circ$  - Fe-Si,  $\square$  - низконикелевый пермаллой,  $\blacktriangledown$  - высоконикелевый пермаллой.

На зависимости четко выражены два участка. Первый участок (размер зерна 10–100 нм) это участок с резким возрастанием значений  $H_C$  при увеличении размера зерна, причем,  $H_C \sim D^6$ . Второй участок – уменьшение коэрцитивной силы по закону  $H_C \sim 1/D$ , а размеры зерна  $D > 100$  нм. Такая крайне немонотонная зависимость может быть обусловлена только тем, что в разных диапазонах размеров зерен реализуются разные механизмы перемagnetизации материала.

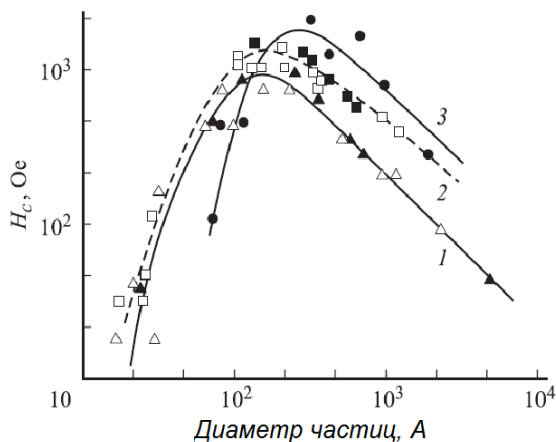


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  от средних размеров частиц для порошков Fe (1), Co (2) и феррита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3)

Зависимость  $H_C$  от размера зерна в диапазоне значений превышающих 100 нм(наспадающий участок) хорошо известна для поликристаллических ферромагнитных сплавов. Основным механизмом перемагничивания здесь является движение доменных стенок и поэтому величина  $H_C$  определяется интенсивностью пиннинга доменных стенок (интенсивностью закрепления стенок) на центрах пиннинга. Наиболее эффективными центрами пиннинга являются границы зерен, поэтому если плотность межзеренных границ высока (а это возможно в том случае, когда размеры зерна маленькие), то и центров, на которых происходит пиннинг (закрепление стенки) будет много. Межзёренные границы формируют некое подобие «сетки» в объеме материала и для её преодоления доменным границам необходима дополнительная энергия, ко-



торая может быть получена от внешнего магнитного поля. Необходима дополнительная энергия для преодоления границы зерна, значит, требуется более высокая напряженность магнитного поля, перемещающего магнетик. В этом случае коэрцитивная сила принимает сравнительно высокие значения.

Увеличение размеров зерен приводит к тому, что плотность межзёренных границ уменьшается (образно, можно говорить о том, что «ячейки сетки» делаются больше). Соответственно и число центров пиннинга на пути движения доменных стенок будет меньше. Таким образом, для снижения величины  $H_C$  необходимо обеспечить формирование зерен максимально большого размера - до единиц мм, а в идеале - получить монокристалл. Низкие значения  $H_C$  в этом случае будут обусловлены тем, что в материале реализуется низкая плотность дефектов - границ зёрен. Поэтому при перемещении такого материала доменные стенки на своём пути будут встречать относительно низкое число центров пиннинга. Соответственно и коэрцитивная сила такого материала будет низкой. Итак, увеличение размера зерен в ферромагнетике приводит к снижению плотности дефектов (межзёренных границ), снижению интегральной силы пиннинга и снижению значений  $H_C$ . При уменьшении размеров зёрен - наоборот, возрастает плотность центров пиннинга (т.е. увеличивается объёмная доля межзёренных границ), что приводит к росту значений  $H_C$ .

Максимальные значения  $H_C$  соответствуют такому размеру зерен, при котором они (зерна) переходят в однодоменное состояние и происходит смена основного механизма перемещения материала.

Упрощенно можно считать, что зерна ферромагнитного поликристалла становятся однодоменными в том случае, когда их размер оказывается соизмерим или меньше, чем равновесная ширина доменной стенки. В этом случае все элементарные магнитные моменты отдельного зерна (частицы) будут ориентированы вдоль определенного направления, формируя, таким образом, единый (макроскопический) магнитный момент зерна. В отсутствии внешнего магнитного поля это направление задается магнитной анизотропией зерна – момент ориентируется вдоль оси легкого намагничивания. Перемагничивание такого однодоменного зерна осуществляется только за счёт необратимого вращения суммарного магнитного момента. Однако, перемагничивание однодоменных частиц всё равно требует затрат энергии, поскольку необходимо преодолевать анизотропию зерна. В общем случае энергия анизотропии ( $E_a$ ) однодоменного зерна (частицы) определяется объемом этой частицы ( $V$ ) и константой анизотропии  $k_a$

$$E_a = k_a V . \quad (1)$$

Величина коэрцитивной силы материала, состоящего из однодоменных зерен, будет пропорциональна энергии анизотропии этих зёрен. Понятно, что максимальная коэрцитивная сила будет у материала, содержащего однодоменные зёрна максимального размера. Уменьшение размера зёрен будет приводить к уменьшению энергии анизотропии и, следовательно, к уменьшению величины  $H_C$  (см. рис.1).

На самом деле ситуация более сложная, поскольку в эксперименте  $H_C$  зависит от размера как  $D^6$ , а объём (в

рассмотренном выше объяснении) даёт только кубическую зависимость. Наблюдающееся резкое снижение  $H_C$  при уменьшении размера зерен объясняется в рамках модели межзеренного обменного взаимодействия. При уменьшении размера зёрен обменное взаимодействие, обуславливающее скоррелированность магнитных моментов в ферромагнетиках, начинает эффективно влиять на ориентацию моментов не только внутри каждого зерна, но и в пределах группы соседних зерен. Такие зерна оказываются обменно-связанными, а их магнитные моменты скоррелированными. Перемагничивание такой обменно-связанной группы зерен осуществляется с помощью того же механизма (вращение магнитных моментов, поскольку доменные стенки все равно не возникают вследствие малости размеров зерна), но эти зерна перемагничиваются синхронно, как единое целое. Самое главное, что для такой обменно-связанной группы зёрен величина магнитной анизотропии, которую, собственно, и необходимо преодолевать при перемагничивании, уменьшается. Иными словами, магнитное поведение такой системы будет определяться не константой анизотропии  $K_a$ , являющейся характеристикой материала, а некой усредненной по группе зерен константой эффективной магнитной анизотропии  $\langle K \rangle$ , имеющей более низкую величину по сравнению с константой  $K_a$ . Именно такой механизм приводит к резкой зависимости  $H_C$  от размера зерна.

## 2. Практическое задание

Экспериментально получить кривые перемагничивания четырех образцов нанокристаллического сплава FeMgO, отличающихся друг от друга размером зерна (концентрацией железа). Перемагничивание образцов

осуществлять в интервале значений –  $3 \text{ кЭ} + 3 \text{ кЭ}$ . Методика измерения подробно описана в лабораторной работе №2.

По полученным зависимостям определить значения коэрцитивной силы исследованных образцов.

Построить зависимость  $H_C$  от концентрации железа. Проанализировать полученную зависимость. Сформулировать выводы.

### 3. Контрольные вопросы

1. Нарисовать зависимость коэрцитивной силы поликристаллического ферромагнетика от размера зерна.

2. Механизмы перемагничивания ферромагнитного материала.

3. Объяснить почему в монокристаллическом ферромагнетике коэрцитивная сила меньше, чем в ферромагнетике такого же элементного состава, но с поликристаллической структурой.

4. Почему механическая обработка ферромагнитного материала (например,ковка или нагартовка) как правило приводит к росту коэрцитивной силы?

5. Что такое однодоменная частица (однодоменное зерно)?

6. Почему в нанокристаллических ферромагнетиках коэрцитивная сила принимает сравнительно невысокие значения?

7. Объяснить принцип работы вибрационного магнетометра.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### **Получение наногранулированных композитных материалов методом ионно-лучевого распыления составных мишеней**

**Цели:** *Ознакомиться с особенностями установки ионно-лучевого распыления составных мишеней.*

*Изучить метод получения наногранулированных композитных материалов металл – диэлектрик.*

*Определить положение порога перколяции в наногранулированных композитах, полученных на установке ионно-лучевого распыления.*

Метод ионно-лучевого распыления представляет собой разновидность метода ионно-плазменного распыления. В этом смысле физический механизм формирования атомного потока, движущегося от мишени к подложке, аналогичен механизму, реализующемуся в методе ионно-плазменного распыления. В сильно-разряженной атмосфере аргона происходит формирование плазменного «шнура» за счет ионизации атомов инертного газа потоком электронов. Под действием высокого напряжения, создаваемого между источником ионов и мишенью, ионы аргона ускоряются и бомбардируют мишень, выбивая атомы с ее поверхности. Отличие заключается в том, что ионны (плазма) формируются в непосредственной близости от поверхности источника и электрическое смещение подается не на мишень, а на сам источник. Очевидно, что в этом случае на него подается положительный потенциал, «отталкивающий» ионы аргона от поверхности.

Метод ионно-лучевого распыления характеризуется и целым рядом особенностей, которые позволяют производить напыления:

- как металлов, так и диэлектриков;
- как немагнитных материалов, так и ферромагнитных сплавов;
- как на металлические подложки, так и на диэлектрические;
- на подложки большой площади, формируя, тем самым, большой объем материала в одном напылительном процессе.

Метод позволяет получать как гомогенные (однородные) материалы, так и композитные материалы металл-металл и металл-диэлектрик, возможно также получение многослойных структур различного типа и многослойно-гранулированных структур.

## 1. Схема оснастки вакуумной камеры

На рис. 1 показана схема установки для ионно-лучевого распыления (схема отображает вид сверху на вакуумную камеру). Формирование плазмы происходит непосредственно вблизи поверхности источника ионов (2 или 3). Мишень (4) находится на расстоянии 10 – 15 см от источника и непосредственному воздействию плазмы не подвергается, как не подвергаются воздействию плазмы и подложки (6), расположенные на подложкодержателе (5) по периметру вакуумной камеры. Это важная особенность данного метода формирования плазмы, поскольку в триодных и тем более в диодных схемах распыления всегда присутствует либо разогрев подложки и мишени плазмой, горячей между ними, либо непосредственное бомбардирование поверхности подложки эмитированными электронами.

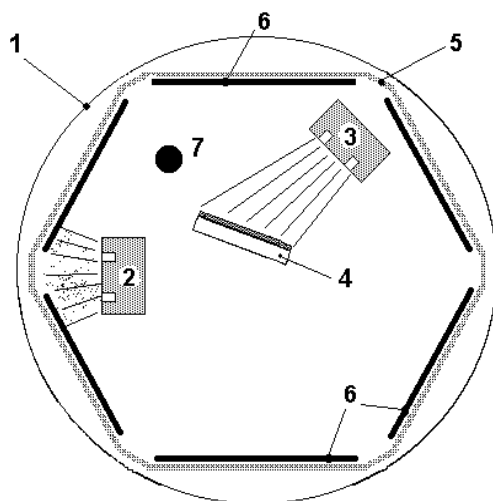


Рис. 1. Схема установки ионно-лучевого напыления (вид сверху): 1 – вакуумная камера; 2 – источник ионного травления (ионной очистки); 3 – источник ионно-лучевого распыления; 4 – водоохлаждаемая мишень; 5 – вращающийся подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – компенсатор

На источник подается большой *положительный* потенциал (2 – 4 кВ) относительно «земли», а значит и относительно мишени и подложек, которые электрически контактируют с «землёй». Положительное смещение на источнике заставляет ионы аргона (также имеющие положительный заряд) ускоренно двигаться *от* источника формируя, таким образом, расходящийся пучок ионов. Поскольку на пути этого потока расположена мишень – ионы бомбардируют её, вызывая распыление. Фактически поток положительных ионов можно рассматривать как направленный луч, отсюда и происходит специфическое название данного метода.

Благодаря тому, что общее давление в камере ниже, чем в случае ионно-плазменного распыления более чем на порядок ( $4,0 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст.) длина свободного пробега атомов распыленного вещества достаточно большая и поэтому сформированный выбитыми атомами поток вещества достигает подложки, расположенной на расстоянии  $\sim 15$ - $20$  см от мишени, и конденсируется на ее поверхности.

## 2. Устройство ионного источника

Одной из основных особенностей метода ионно-лучевого распыления является устройство источника ионов (рис.2). Конструктивно источник ионов содержит собственную магнитную систему, состоящую из постоянных магнитов 1 и магнитопровода 2, являющегося одновременно корпусом источника. Конструкция магнитопровода такова, что в его зазоре (3) создается магнитное поле большой напряженности ( $\sim 80$  кА/м). Линии напряженности магнитного поля ориентированы практически параллельно рабочей поверхности источника (5), при этом электрическое поле, создаваемое положительным смещением) оказывается перпендикулярным магнитному. Прецизионно, в область магнитного зазора (3), происходит подача инертного газа (Ar). Взаимно перпендикулярная конфигурация магнитного и электрического полей в области магнитного зазора (3), в котором к тому же существует сравнительно высокое давление аргона, приводит к возникновению самостоятельного тлеющего разряда. Выталкиваемые электрическим полем из плазмы ионы аргона создают поток частиц высокой энергии, который направляется на мишень от источника распыления или на подложку, если ионный источник выступает в качестве «источника ионного травления» (рис.1, поз.2).



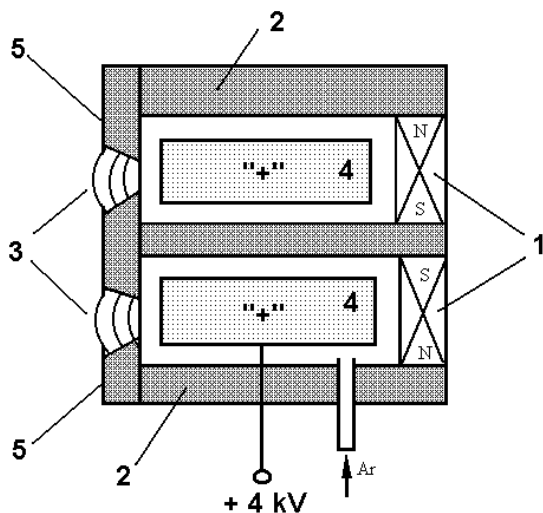


Рис. 2. Источник ионно-лучевого распыления (показан разрез перпендикулярно продольной оси источника):

1 – постоянный магнит; 2 – корпус-магнитопровод;  
3 – магнитный зазор (линиями условно показано магнитное поле); 4 – анод; 5 – рабочая поверхность источника

Поскольку магнитное поле источника практически полностью локализовано в магнитопроводе (2) и зазоре (3), такая конструкция позволяет осуществлять распыление ферромагнитных металлов и сплавов, что крайне затруднительно в случае традиционных методов ионно-плазменного распыления (диодное, триодное, магнетронное). Подача аргона практически непосредственно в область зазора приводит к тому, что общее давление в камере оказывается значительно ниже, чем в этом зазоре, а значит и вероятность загрязнения растущей пленки примесями остаточных газов - ниже. При этом, длина свободного пробега электрона в зазоре мала, что приводит к высокой плотности плазмы.

Во всех системах ионно-плазменного распыления серьезной проблемой является распыление диэлектрических мишеней и ионное травление диэлектрических подложек. Положительный заряд ионов инертного газа (аргона), скапливающийся на поверхности мишени (или подложки), не может быть скомпенсирован электронами из внешней цепи, поскольку проводимость через диэлектрический материал отсутствует. Накапливающийся положительный заряд препятствует распылению поверхности диэлектрической мишени или ионной очистке диэлектрической подложки. Обычным решением проблемы является использование высокочастотного распыления, однако такой подход значительно усложняет как оборудование, так и сам процесс распыления. В случае ионно-лучевого распыления решение проблемы найдено в виде использования компенсатора (рис.1, поз.7). В простейшем виде компенсатор представляет собой вольфрамовую проволоку диаметром  $\sim 0,1-0,2$  мм, подключенную к индивидуальному источнику питания. Разогрев проволоки до температуры начала термоэмиссии позволяет эмитировать электроны как на подложки, так и на поверхность мишени, нейтрализуя положительный заряд ионов и обеспечивая возможность длительного распыления мишеней, содержащих диэлектрик, а также осуществления ионного травления диэлектрических подложек перед напылением на них пленки.

### 3. Конфигурация мишени

Возможность распылять как металл, так и диэлектрик, позволяет применять составные мишени, содержащие металлическую и диэлектрическую части. Типичный вид мишеней показан на рис. 3.



Рис. 3. Вид мишени, используемой для напыления наногранулированных структур металл-диэлектрик

Мишень представляет собой прямоугольную литую основу из металлического сплава с расположенными на ее поверхности пластинами диэлектрика одинакового размера. Применение компенсатора обеспечивает распыление как пластин, так и основы мишени, и одновременное осаждение атомов этих веществ на подложки. При определенном выборе компонент мишени (т.е. выборе металлической и диэлектрической фаз в напыляемом материале) на подложке формируется гетерогенная структура, представляющая собой металлические и диэлектрические области нанометрового размера. В зависимости от соотношения фаз формируются металлические наногранулы в диэлектрической матрице или диэлектрические наноразмерные области в объеме металлической матрицы.

Для исследовательских целей необходимо получать образцы в широком интервале составов (т.е. в широком интервале соотношений металлической и диэлектрической фаз). Для этой цели используют составные мишени с несимметричным размещением диэлектрических навесок, как это показано на рис. 3.

Конструкция установки такова, что в процессе напыления подложка располагается параллельно мишени

(Рис. 4). Из-за разного расстояния между диэлектрическими пластинами мишени на подложке, располагаемой параллельно мишени, формируется пленка с градиентом концентрации (Рис. 5). Условно говоря, в верхней части подложки в пленке содержится больше диэлектрика, в нижней части – больше металлической фазы. Варьируя количество пластин, их расположение и расстояние между ними, можно получать образцы любого диапазона составов – от чистого металла (при отсутствии навесок) до диэлектрика (сплошное размещение навесок на мишени).

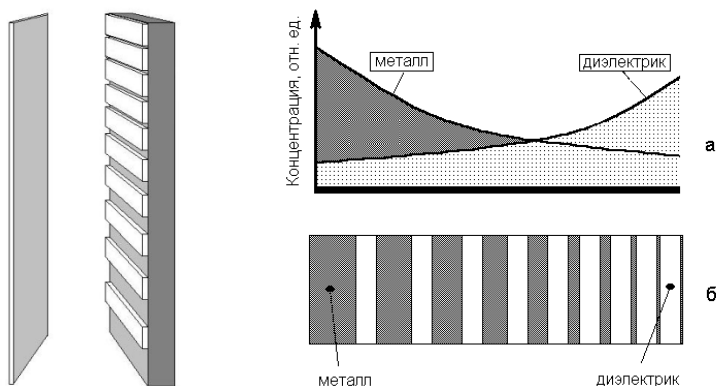


Рис. 4. Взаимное расположение мишени и подложки

Рис. 5. Схема распределения концентрации элементов, составляющих мишень, на поверхности подложки (а). Вид металлической мишени с диэлектрическими навесками (б)

После напыления подложка разрезается на полосы и из каждой полосы получается по шесть образцов одного состава. Каждая полоска нумеруются таким образом, что номер «1» соответствует образцу с максимальным содержанием диэлектрической фазы (данная полоска располагалась в верхней части подложки, см. рис. 4). Таким обра-

зом, в одном процессе напыления, в идентичных условиях формируются композиты в широком интервале составов (в широком интервале соотношений металлической и диэлектрической фаз).

Часто, для упрощения процесса получения образцов, подложки разрезается на полоски-образцы заранее (до напыления) и затем на подложкодержателе закрепляются полученные полоски. Это позволяет исключить процедуру последующей резки подложки с напыленной пленкой, что чревато разрушением образцов.

#### 4. Порог перколяции в нанокompозитах

Нанокompозиты формируются из двух фаз, радикально отличающихся друг от друга по своим свойствам: одной фазой нанокompозитов является металл или металлический сплав, другой фазой – диэлектрик. Фазы эти не смешиваются и, соответственно, не растворяются друг в друге, разделены четкой межфазной границей и определяют макроскопические свойства материала, отличные от свойств каждой фазы, взятой в отдельности.

Технология получения таких материалов позволяет менять объемную долю каждой фазы в очень широких пределах (практически от 0 до 1). Вследствие этого в нанокompозитах можно выделить три концентрационные области, значительно различающиеся по своей морфологии: условно их можно назвать «диэлектрическая» область, «металлическая» и переходная. На рис. 6 показаны микрофотографии структуры композитов системы  $\text{Au-Al}_2\text{O}_3$  с различной объемной долей металлической фазы.

Темные области на фотографиях соответствуют металлической фазе, в то время как светлые области образованы той частью электронного пучка, которая прошла че-

рез диэлектрическую среду. Изображения, полученные на фотографиях, представляют собой проекцию трехмерного объекта на плоскость. Толщина пленок, использованных для электронной микроскопии, составляла 60-100 нм, следовательно, в направлении перпендикулярном плоскости пленки может находиться до нескольких десятков гранул. Изображения гранул, спроецированные на плоскость, формируют двумерную картину, поэтому реальные расстояния между гранулами в данном случае отображаются некорректно и определить эту величину по фотографиям достаточно сложно. Тем не менее, при относительно небольшой доле металлической фазы (30 – 40 объёмных %) гранулы являются изолированными друг от друга диэлектрическими прослойками.

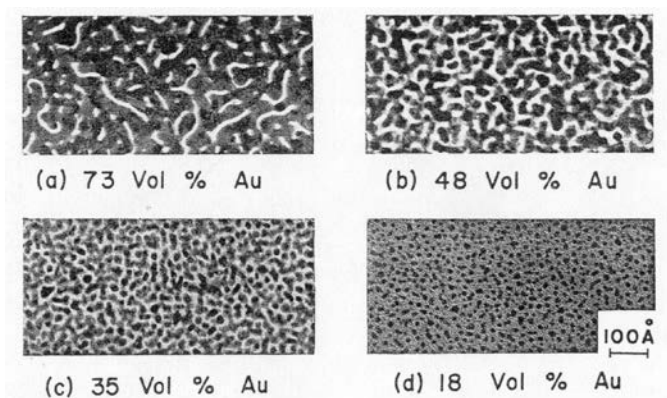


Рис. 6. Электронные микрофотографии нанокомпозитов системы Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной объемной долей металлической фазы. Объемная доля золота показана на рисунках в объемных процентах (Vol.%)

Образование проводящих цепочек и кластеров из нескольких гранул происходит при более высокой концентрации металлической фазы. В том случае когда металли-

ческой фазы более 60 – 70 объёмных % металлическая фаза представляет собой сплошную среду с диэлектрическими областями нанометровых размеров. Промежуточная область составов эта область, в которой происходит физический контакт отдельных гранул и образование проводящих кластеров, размеры и протяженность которых увеличивается пропорционально содержанию металла. В этой области происходит инвертирование структуры и меняется тип матрицы, при этом происходит изменение механизма электропереноса через композит: диэлектрический режим сменяется металлическим. В промежуточной области составов расположен порог перколяции. В идеальном варианте зависимость сопротивленияпыленныхкомпозтных пленок от концентрации металлической фазы выглядит таким образом, что определение концентрационного положения порога перколяции не представляет труда (см. рис. 7).К сожалению, в большинстве случаев, получаемая зависимость сопротивления от состава является практически линейной, без явно выраженной «ступеньки», поэтому определить положение порога перколяции не представляется возможным.

Исследование концентрационной зависимости удельного электросопротивления композитов в зависимости от температуры отжига позволило установить закономерность, имеющую практическую ценность. Увеличение температуры отжига (вплоть до значений температуры кристаллизации) приводит к систематическому изменению величины электросопротивления композита. Если термической обработке подвергается композит, находящийся до порога перколяции, его электросопротивление увеличится тем больше, чем выше температура отжига.

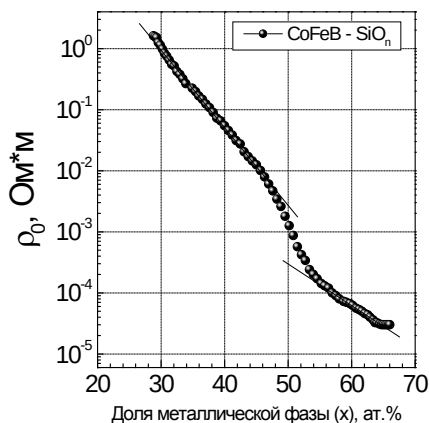


Рис. 7. Концентрационная зависимость удельного электросопротивления гранулированных нанокмпозитов  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$  измеренная при 300 К.

При проведении отжигов композитов, состав которых превышает порог перколяции, происходит уменьшение электрического сопротивления, причем степень уменьшения электросопротивления также пропорциональна температуре отжига. Принципиально важным является то, что концентрация, при которой значения электросопротивления композита до отжига и после совпадают, практически постоянна и не зависит от температуры отжига. Иными словами, существует гранулированный композит такого состава, что его удельное электросопротивление практически не меняется в процессе изотермических отжигов. Этот позволяет за порог перколяции в гранулированных композитах металл-диэлектрик принимать состав, изотермические отжики которого не меняют величину удельного электросопротивления композита.



## 5. Практическое задание

I) Понять принцип ионно-лучевого распыления.

Показать основные узлы оснастки вакуумной камеры и объяснить их предназначение.

Объяснить физическую сущность процессов, протекающих в камере при распылении мишени.

Объяснить механизм получения в одном процессе напыления образцов с различным соотношением металлической и диэлектрической фаз.

II) Провести измерение сопротивления композитных образцов, находящихся в исходном состоянии. Построить концентрационную зависимость электрического сопротивления композитов (если состав не измерялся построить зависимость сопротивления от номера образца).

Провести измерение сопротивления композитных образцов, подвергнутых термическому отжигу при  $350^{\circ}\text{C}$ . Нанести полученные данные на первый график. Должно получиться две концентрационные зависимости сопротивления композитов (исходных и отожженных).

На основе полученных данных определить положение порога перколяции. Объяснить полученные результаты с точки зрения изменения морфологии получаемых образцов.

### *Процедура измерений:*

Для измерений сопротивления используются образцы размером  $60 \times 3$  мм, полученные по описанной технологии и имеющие вид тонкой пленки, нанесенной на сидалловую подложку. Измерение сопротивления каждого образца осуществляется по двухзондовой схеме с использованием омметра. Величина удельного электросопротивления рассчитывается в соответствии с выражением

$R = \rho \cdot (l/s)$ , где  $R$  – измеряемая величина сопротивления,  $l$  – расстояние между зондами,  $s$  – площадь сечения измеряемой пленки. При проведении расчета сопротивления композитов следует взять среднее значение площади сечения образца, равное  $1,2 \cdot 10^{-8}$  м.

При выполнении измерений необходимо для каждого образца провести три измерения сопротивления при разном расположении зондов (с разным расстоянием между ними). Это необходимо для вычисления среднего значения сопротивления и повышения точности измерений.

Результатом проведения измерений будет являться заполненная таблица и построенный график зависимости сопротивления композитов от состава.

| № | Состав ат. % | R, Ом               | $l$ , м             | $\rho$ , Ом*м       | $\rho_{ср}$ , Ом*м      |
|---|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| 1 |              | <i>результат. 1</i> | <i>результат. 1</i> | <i>результат. 1</i> | <i>Среднее значение</i> |
|   |              | <i>результат. 2</i> | <i>результат. 2</i> | <i>результат. 2</i> |                         |
|   |              | <i>результат. 3</i> | <i>результат. 3</i> | <i>результат. 3</i> |                         |
| 2 |              |                     |                     |                     |                         |
| 3 |              |                     |                     |                     |                         |

## 6. Контрольные вопросы

1. В какой области вакуумной камеры происходит образование плазмы?
2. За счет чего формируется ориентированный поток ионов, как он направлен?

3. С какой целью в методе ионно-лучевого распыления используется составная мишень из металлических и диэлектрических частей?

4. Какой прием позволяет распылять диэлектрические мишени?

5. Возникает ли в напыленной пленке градиент концентрации?

6. Что такое порог перколяции в нанокompозите?

7. Как можно определить концентрационное положение порога перколяции?

8. Объяснить изменение сопротивления композитов при изменении концентрации с точки зрения морфологии.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### **Туннельное магнитосопротивление нанокompозитов металл-диэлектрик**

**Цель:** *Ознакомиться с физическим механизмом туннельного магнитосопротивления.*

*Ознакомиться с измерительным комплексом, предназначенным для исследования электрических свойств тонкопленочных образцов наногранулированных композитных материалов и методикой измерения магнитосопротивления этих образцов.*

*Исследовать магнитосопротивление гранулированных нанокompозитов, как пример физического свойства, обусловленного наноразмерной гетерогенностью структуры.*

Одной из принципиальных особенностей материалов, получаемых с помощью нанотехнологий, и называемых, соответственно, наноматериалами (наноструктурированными материалами или наноструктурами), является проявление размерных (квантовых) эффектов. Физические исследования показывают, что если размер структурных элементов наноматериала хотя бы по одному направлению соизмерим (или меньше) с характеристическим параметром какого-либо физического явления (например, с длиной свободного пробега электрона или фонона, длиной когерентности в сверхпроводнике, размером магнитного домена, шириной доменной стенки, размером критического зародыша новой фазы и др.) – свойства такого материала могут меняться радикально. Именно поэтому наноматериалы характеризуются квантово-размерными эффектами, то есть классические физи-

ческие законы заменяются правилами квантовой механики. Как правило, в том случае, когда эти эффекты оказываются значимыми, наноматериал характеризуется физическими свойствами, значительно отличающимися от тех свойств, которые проявляют обычные, объемные материалы. В полной мере это можно отнести к процессам электропереноса и магнитотранспорта в твердых телах. В качестве примера, иллюстрирующего изменение свойств материала при переходе его в наноструктурированное состояние, можно рассмотреть магнитотранспортные свойства наногранулированных композитов, получаемых совместным распылением металла и диэлектрика.

## 1. Структура исследуемых материалов

Методика получения наногранулированных материалов в общих чертах была рассмотрена в лабораторной работе №5. Следует лишь напомнить, что выбор образцов из различных участков подложки, на которую проводится напыление, обуславливает различное соотношение объемных (или атомных) долей металлической и диэлектрической фаз. Разное соотношение фаз определяет различие физических свойств образцов, несмотря на их одинаковый элементный состав.

Гранулированными композитными материалами называют твердые тела, состоящие из металлических гранул, случайным образом распределенных в диэлектрической матрице. Как правило, роль диэлектрической матрицы выполняют оксиды металлов или металлоидов. Наиболее известны следующие типы оксидов, с которыми возможно получение гранулированных композитов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Подавляющее число известных гранулированных композитов получено с ди-

электрической матрицей типа  $\text{SiO}_2$ , или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это хорошие изоляторы (удельное сопротивление  $\sim 10^{16}\text{-}10^{18}$  Ом·см), они легко формируются и устойчивы при термическом воздействии.

Типичные размеры металлических гранул в композитах находятся в пределах 2 – 8 нм. Конкретный размер гранул в композите определяется объемным соотношением между металлической и диэлектрической фазами. Характерно, что корреляция между содержанием металлической фазы и размерами гранул практически линейная. Таким образом, важным параметром, влияющим на свойства гранулированных материалов и определяющим как морфологию, так и сами эти свойства, является размер гранул, задаваемый объемной долей металла ( $X_v$ ). Очевидно, что  $X_v$  может изменяться от 0 до 1. При  $X_v=0$  образец представляет собой чистый диэлектрик, при  $X_v=1$  материал является металлом.

В композитах с большой величиной  $X_v$ , из металлических гранул формируется своеобразная сплошная «металлическая сетка» (иногда говорят «бесконечный кластер») пронизывающая весь образец композита. Для композитов с большой долей металлической фазы ( $\sim 0,6 < X_v$ ) имеет смысл говорить о сплошной металлической среде, в которую вкраплены участки диэлектрической фазы (рис. 1, а). Для таких композитов электроперенос осуществляется по металлической фазе и, следовательно, в материале реализуется металлическая проводимость. Вместе с тем, удельное сопротивление такого композита остается более высоким по сравнению с чистым металлом или сплавом из-за наличия диэлектрических областей.

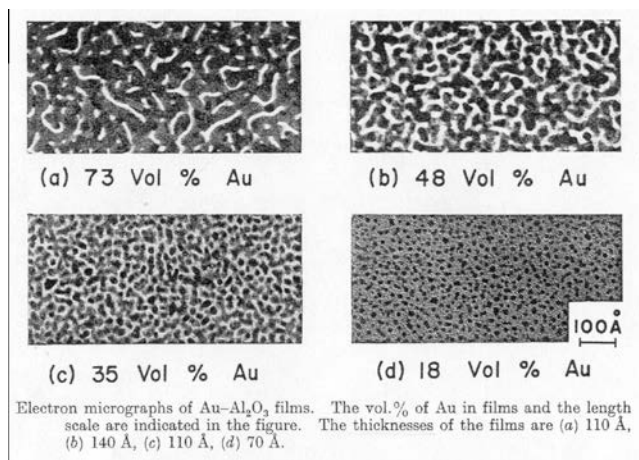


Рис. 1. Зависимость морфологии наногранулированных композитов от состава

Принципиально иная картина наблюдается в композитах с малой величиной  $X_v$  когда металлические гранулы электрически изолированы друг от друга в объеме диэлектрической матрицы (рис. 1 с, d). Металлическая проводимость в этом случае невозможна и электроперенос осуществляется посредством механизмов, обеспечивающих перенос заряда через диэлектрик. Собственно говоря, по электрическим свойствам (знак температурного коэффициента электросопротивления, величина удельного сопротивления) такие композиты близки к диэлектрикам. В силу наноразмерности гранул важной составляющей электропереноса через композиты является туннелирование электронов между соседними гранулами через диэлектрический барьер. Именно наличие туннельной проводимости (а это и есть квантово-механический эффект) в нанокompозитах обуславливает появление эффекта гигантского магнитосопротивления (в последнее время ча-

ще стал употребляться термин «туннельное магнитосопротивление»).

## 2. Туннельное магнитосопротивление

В общем случае явление магнитосопротивления (МС) заключается в изменении электрического сопротивления твёрдых тел под действием внешнего магнитного поля. В обычных материалах (металлы, металлические сплавы, полупроводники - т.е. гомогенные проводники) причина магниторезистивного эффекта кроется в искривлении траекторий движения носителей заряда в магнитном поле. Очевидно, что по этой причине для гомогенных проводников значимой является взаимно-перпендикулярная ориентация электрического тока и магнитного поля. Численно величина МС определяется как относительное изменение сопротивления материала под действием внешнего магнитного поля:

$$\Delta R / R_0 = \left[ \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \right] \cdot 100\% \cdot \quad (1)$$

Здесь  $R(H)$  - сопротивление в фиксированном поле  $H$ ,  $R(0)$  - сопротивление в нулевом магнитном поле. У металлов и их сплавов относительное изменение электросопротивления при комнатной температуре весьма невелико и составляет 0,01 – максимум 0,1 % в полях 10 кЭ. Как правило, такое магнитосопротивление положительно, т.е. увеличение магнитного поля приводит к возрастанию электросопротивления.

В гранулированных композитах металл-диэлектрик с ферромагнитной металлической фазой обнаруживается МС, которое достигает 10 % при комнатной температуре



и имеет отрицательный знак, т.е. при приложении магнитного поля сопротивление композитов уменьшается.

В соответствии с современными представлениями МС в гранулированных композитах определяется туннелированием электронов через диэлектрический барьер, разделяющий металлические наногранулы. В простейшей интерпретации физический механизм МС основывается на следующих положениях:

а) Туннельное магнитосопротивление имеет место в нанокompозитах с ферромагнитной металлической фазой.

б) Каждая изолированная наногранула в композите является монодоменом, намагниченным до состояния насыщения. Следовательно, валентные электроны таких гранул являются поляризованными и большинство электронных спинов коллинеарно вектору намагниченности гранулы.

в) Магнитные моменты соседних гранул в отсутствии внешнего магнитного поля ориентированы случайно и независимо друг от друга. Внешнее магнитное поле, в котором может оказаться наногранулированный образец, ориентирует магнитные моменты гранул параллельно линиям напряженности приложенного поля и, соответственно, параллельно друг относительно друга.

г) Электрон может туннелировать из одной гранулы в другую (соседнюю гранулу) лишь тогда, когда область локализации его волновой функции включает в себя эти две гранулы, а это значит, что электрон совершая акт туннелирования из гранулы в гранулу приходит точно в такое же энергетическое состояние (иными словами, его энергетическое состояние не изменяется). При этом и ориентация спина электрона (его поляризация) также не меняется.

д) Принято считать, что вероятность туннелирования электрона из одной ферромагнитной гранулы в другую высока (максимальна) в том случае, когда магнитные моменты гранул параллельны друг другу. В этом случае в соседних гранулах существует большое количество электронных состояний вблизи уровня Ферми с одинаковой спиновой поляризацией, с которых и на которые возможно туннелирование. С другой стороны эта вероятность минимальна, если магнитные моменты соседних гранул разориентированы поскольку в этом случае электронные состояния вблизи уровней Ферми соседних гранул оказываются различными (рис. 2).

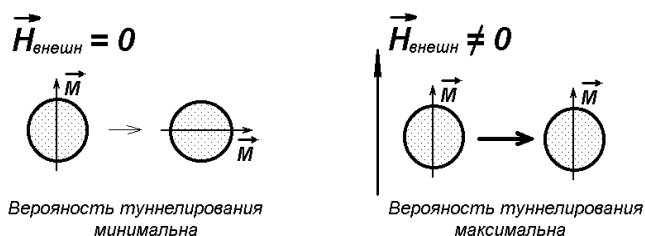


Рис. 2. Схема, поясняющая механизм туннельного магнитосопротивления

Таким образом, в отсутствие внешнего магнитного поля вектора намагниченности гранул разупорядочены и ток, обусловленный туннелированием электронов, невысок (т.е. электросопротивление композита большое). Внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее действие на магнитные моменты гранул, формируя из них коллинеарную систему. Это увеличивает число туннелирующих электронов (увеличивает туннельный ток) и в

эксперименте наблюдается снижение значений электрического сопротивления.

Уменьшение доли металлической фазы (равно как и увеличение ее) относительно некоего оптимального состава приводит к уменьшению магнитосопротивления вследствие изменения морфологии материала (увеличение расстояния между гранулами) или изменения механизма электропереноса (переход в металлическую область проводимости).

### 3. Измерение магнитосопротивления

Исследование магнитосопротивления тонкопленочных объектов осуществляется непосредственным измерением электросопротивления образцов при изменении внешнего магнитного поля. Измерение сопротивления образцов проводится потенциометрическим методом, по двух-зондовой схеме на постоянном токе. Возможность использования двух-зондовой схемы обусловлена высоким удельным сопротивлением исследуемых материалов. Расчет величины магнитосопротивления ведется в соответствии с выражением (1).

Измерительная установка состоит из цепи питания катушек электромагнита (5), включающей в себя переменный трансформатор (1), выпрямитель (2), фильтр (3) и переключатель полярности магнита (4). Цепь питания позволяет плавно и равномерно менять магнитное поле в зазоре между сердечниками электромагнита в пределах 0 – 11 кЭ. Напряженность магнитного поля в зазоре электромагнита определяется с помощью датчика Холла (6), запитываемого источником постоянного тока (7) стабильность которого контролируется амперметром (8). На исследуемый образец (9) подается постоянный ток от источника

питания (10), управляемого компьютером (12), и с этих же зондов снимается падение напряжения на образце, пропорциональное его сопротивлению.

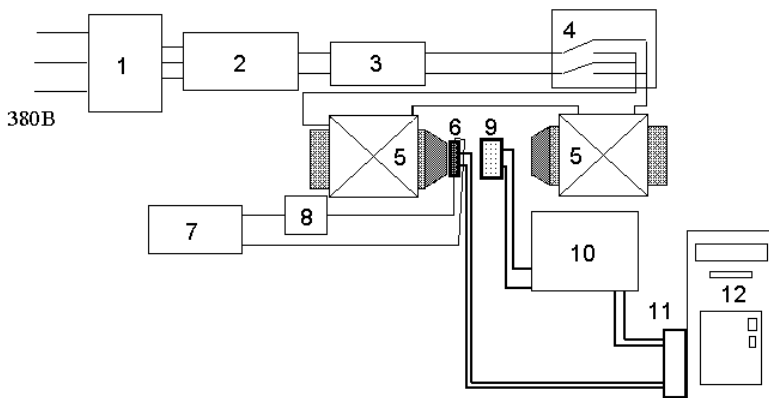


Рис. 3. Схема установки для измерения магнитосопротивления пленочных образцов: 1 - переменный трансформатор, 2 - выпрямитель, 3 – фильтр, 4- переключатель полярности магнита, 5 – катушки электромагнита, 6 – датчик Холла, 7 - источником постоянного тока, 8 - амперметр, 9 – образец, 10 - источника питания измерительной цепи, 11 – АЦП, 12 - компьютер

С помощью переменного трехфазного трансформатора (1) осуществляется изменение тока в катушках магнита (5) и, соответственно, изменение магнитного поля в зазоре, т.е. в том месте, где расположен образец (9). Холловское напряжение с датчика Холла подается на плату АЦП (11) компьютера (12) и пересчитывается с учетом коэффициента чувствительности к значениям магнитного поля. В свою очередь величина падения напряжения на образце, также считываемая АЦП компьютера, пересчитывается к значениям сопротивления. В результате работы программного пакета формируется файл, содержащий

значения магнитного поля и соответствующие этому полю значения сопротивления образца. Полученные данные позволяют определить величину магнитосопротивления образца для каждого измеренного значения поля.

#### 4. Практическое задание

Измерить полевую зависимость электросопротивления четырех наногранулированных композитов (с различным соотношением металлической и диэлектрической фаз). Для расчета величины магнитосопротивления определяется величина сопротивления образца при нулевом поле и при поле равном 8 кЭ.

##### *Последовательность выполнения*

- Создать стабильные электрические контакты к образцу. Исследуемые материалы представляют собой сложные гетерогенные системы, содержащие металлическую и диэлектрическую фазы. Вследствие этого серьезной проблемой является создание стабильных омических контактов к поверхности образцов.

Реализовано два способа создания контактов:

1. Пайка контактов легкоплавким индием с помощью ультразвукового паяльника.

2. Создание контактов с помощью эвтектической смеси In-Ga.

- Поместить образцы на держатель, зафиксировать контакты и проверить качество подключения образцов в измерительную цепь:
- Разместить держатель с образцом между концами электромагнита.
- Запустить измерительную программу, но НЕ подавать питание на электромагнит:

При подаче на образец напряжения, вследствие гетерогенной структуры исследуемого материала, в нем возникают процессы, связанные с релаксацией напряжения. Это выражается в изменении величины сопротивления, при неизменных внешних параметрах. Поэтому после приложения напряжения к образцу необходимо выждать в течении 5 – 15 минут пока релаксационный процесс не замедлится настолько, что в течении 5 мин. изменение сопротивления не будет превышать двух единиц младшего разряда по шкале омметра (или временная зависимость сопротивления выйдет на постоянный участок).

- После того как сопротивление образцов стабилизируется следует перезапустить измерительную программу на компьютере, включить электродвигатель на ЛАТР-е и приступить к «записи» полевой зависимости сопротивления.
- Считать полученный файл редактором и построить зависимость электрического сопротивления образца от напряженности магнитного поля.
- Пересчитать полученную зависимость к значениям магнитосопротивления.
- Необходимо произвести измерение величины МС для четырех гранулированных композитов известных составов.
- Построить концентрационную зависимость МС композитов (если составы образцов не известны, то следует построить зависимость МС от номера образца).
- Соотнести полученные результаты с возможной морфологией исследованных образцов

## 5. Контрольные вопросы

1. Структурные особенности материалов, проявляющих туннельное магнитосопротивление.
2. Объяснить механизм возникновения туннельного магнитосопротивления в гранулированных нанокompозитах металл – диэлектрик.
3. В какой концентрационной области наблюдаются максимальные значения туннельного магнитосопротивления.
4. С чем связано насыщение туннельного магнитосопротивления при увеличении внешнего магнитного поля.
5. Как осуществляется исследование магнитосопротивления тонкопленочных образцов. Особенности экспериментальной методики.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Лабораторная работа №1.<br>Исследование температурной зависимости<br>электросопротивления аморфных металличе-<br>ских сплавов при нагреве. Определение тем-<br>пературы кристаллизации ..... | 3  |
| Лабораторная работа №2.<br>Исследование влияния кристаллизации на ве-<br>личину коэрцитивной силы аморфного фер-<br>ромагнитного сплава .....                                                | 13 |
| Лабораторная работа №3.<br>Исследование микротвердости нанокристал-<br>лических покрытий. Закон Холла-Петча.....                                                                             | 24 |
| Лабораторная работа №4.<br>Исследование зависимости коэрцитивной си-<br>лы нанокристаллических ферромагнетиков от<br>размера зерен.....                                                      | 38 |
| Лабораторная работа № 5<br>Получение наногранулированных композитных<br>материалов методом ионно-лучевого распыле-<br>ния составных мишеней .....                                            | 45 |
| Лабораторная работа № 6<br>Туннельное магнитосопротивление нанокомпо-<br>зитов металл-диэлектрик .....                                                                                       | 60 |



# **СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**к лабораторным работам**

**для студентов направления 16.04.01 «Техническая физика»  
(программа магистерской подготовки «Прикладная физика  
твёрдого тела») и направления 11.04.04 «Электроника и нано-  
электроника» (программа магистерской подготовки «Материа-  
лы и устройства функциональной электроники»)**

**Составитель:**

**О.В. Стогней**

**Отпечатано в авторской редакции**

**Подписано к изданию**

**Объём данных 5.5 Мб**

**ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
394026 Воронеж, Московский проспект, 14**

ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный технический университет»

(Кафедра физики твердого тела)

## СПРАВОЧНИК МАГНИТНОГО ДИСКА

### **СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

#### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным работам

для студентов направления 16.04.01 «Техническая физика» (программа магистерской подготовки «Прикладная физика твердого тела») и направления 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника» (программа магистерской подготовки «Материалы и устройства функциональной электроники»)

**Составитель:** О.В. Стогней

СпецВпрМкр-НТ.pdf      5.5 Мб      27.12.2021    4.18 уч.-изд.л