

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Навчально-науковий інститут «Фізико-технічний факультет»

Кафедра матеріалів реакторобудування та фізичних технологій

*До захисту допущено
кафедрою матеріалів реакторобудування та фізичних технологій,
протокол № 13 / 2025-2026 від 19 червня 2026 р.*

завідувач кафедри



(підпис)

Сергій ЛИТОВЧЕНКО
(ім'я, прізвище)

«19» червня 2026 р.

Кваліфікаційна робота
здобувача першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

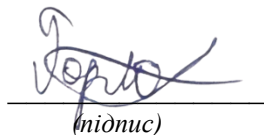
Вплив розмірних чинників на утворення стабільних та
метастабільних фаз в бінарних системах

The influence of dimensional factors on the formation of stable and
metastable phases in binary systems

Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Освітня програма «Прикладна фізика»

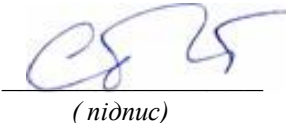
Виконавець



(підпис)

Ярослав ГОРЛОВ
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник



(підпис)

Сергій БОГАТИРЕНКО
(ім'я, прізвище)

Харків – 2026

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота бакалавра: 26 сторінок, 10 рисунків, 17 джерел

Метою даної роботи є дослідження впливу розмірних чинників на формування фаз у тонких плівках чистого кобальту та біметалічних плівках Та/Со. У літературному огляді детально розглянуто властивості кобальту і танталу, як у масивних системах, так і у тонких плівках. Також розглянуто деякі методи нанесення плівок, роль кобальту та танталу у сучасних технологіях та проблематику їхнього застосування. Експериментальна частина присвячена вивченню плівок різних товщин та фазових складів за різних температур *in-situ*.

Плівки отримувалися методом електронно-променевого осадження із використанням захисних покриттів та підкладок аморфного вуглецю в оригінальній вакуумній установці із турбомолекулярним насосом для безмасляної відкачки. Отримані плівки досліджувалися дифракційним методом у просвічувальному електронному мікроскопі Selmi PEM-125K за робочої напруги 100кВ за допомогою тримача для *in-situ* досліджень.

У результаті проведення роботи були отримані плівки чистого Со різних товщин та біметалічні плівки Та/Со різних компонентних складів та досліджено вплив розмірних чинників на формування фаз та сполук у цих плівках.

Ключові слова: тантал, кобальт, тонкі плівки, мікроскопія, ПЕМ, дифракція

ABSTRACT

Bachelor's thesis: 26 pages, 10 figures, 17 sources

The goal of the work is researching the impact of dimensional factors on the formation of phases in pure cobalt and bimetallic Ta/Co thin films. The literature review provides a detailed analysis of the properties of cobalt and tantalum in both bulk and thin film systems. It also discusses various film deposition methods, the role of cobalt and tantalum in modern technologies and the challenges associated with their application. The experimental part is dedicated to studying films of various thicknesses and phase compositions at different temperatures in-situ.

The films were synthesized using electron-beam deposition using amorphous carbon protective coatings and substrates in a custom-built vacuum chamber equipped with a turbomolecular pump for an oil-free vacuum. The properties of the obtained films were then investigated by diffraction methods using a Selmi PEM-125K transmission electron microscope operating at the accelerating voltage of 100kV, equipped with a specialized holder for in-situ studies.

As a result of this work, pure Co films of various thicknesses and Ta/Co bimetallic films of different component ratios were synthesized and the influence of size factors on the formation of phases and compounds in these films was investigated.

Keywords: tantalum, cobalt, thin films, microscopy, TEM, diffraction

Зміст

Вступ.....	6
1 Літературний огляд	7
1.1 Властивості Со	7
1.1.1 Кристалічна ґратка Со в масивах та тонких плівках	8
1.1.2 Застосування	10
1.2 Тантал як складова біметалічної плівки ТаСо	11
1.3 Методи нанесення плівок	13
1.4 Проблематика.....	14
2 Методика експерименту.....	16
2.1 Осадження плівок	16
2.2 Визначення товщини осаджуваних плівок	18
2.3 In situ ПЕМ дослідження отриманих плівок.....	19
3 Експериментальні результати.....	22
3.1 Дослідження розмірного ефекту для плівки Со	22
3.2 Вплив розмірного фактору на утворення бінарних сполук у плівках Та/Со	24
Висновки.....	26
Список використаних джерел.....	27

Вступ

В останні десятиліття у сфері нанотехнологій, мікроелектроніки та обчислювальної техніки спостерігається стійке зростання інтересу до дослідження тонких та ультратонких плівок на основі перехідних металів. Особливе місце серед них посідає кобальт, унікальні фізико-хімічні та магнітні властивості якого роблять його ключовим матеріалом для створення сучасних носіїв магнітного запису даних, пристроїв, що функціонують на основі ефекту гігантського магнітоопору та багатьох інших технологій. Завдяки високій намагніченості насичення та значній одновісній магнітній анізотропії кобальт є незамінним компонентом у розвитку надшвидкої спінтроніки та розробці концепцій обробки даних нового покоління. Крім того, у нанорозмірній архітектурі інтегральних мікросхем тонкі плівки Co розглядаються як перспективна альтернатива традиційній міді для створення металізаційних з'єднань.

Не менш важливим є дослідження біметалічних тонкоплівкових систем, зокрема системи тантал–кобальт (Ta/Co). Межі розділу між танталом і феромагнітними шарами широко використовуються у спінтронних гетероструктурах, наприклад, у магнітних тунельних переходах, які є базою для енергонезалежної пам'яті MRAM. Саме інтерфейс Ta/Co робить вирішальний внесок у перпендикулярну магнітну анізотропію, безпосередньо впливаючи на ефективність спін-залежного переносу й функціонування всього елемента.

Проте при переході від масивного стану до нанорозмірних плівок фізичні властивості матеріалів зазнають суттєвих змін під впливом розмірних чинників, тому детальне вивчення процесів фазоутворення та структурної еволюції таких плівок під впливом розмірного фактора та термічного оброблення є надзвичайно актуальною задачею.

1 Літературний огляд

В останні десятиліття спостерігається зростання інтересу до дослідження тонких та ультра-тонких плівок на основі кобальту, які знаходять застосування у багатьох сферах промисловості та обчислень. Фізико-хімічні властивості кобальту роблять його ключовим матеріалом у виробництві мікрочипів. Вони використовуються у носіях магнітного запису даних, магнітних зчитувальних головках, сенсорних технологіях, а також у пристроях, що функціонують на основі ефекту гігантського магнітоопору, таких як багат шарові структури та спінові клапани [1].

Особливе місце Co посідає у розвитку сучасної надшвидкої спінтроніки та концепцій обробки даних нового покоління завдяки високій намагніченості насичення та значній одновісній магнітній анізотропії. Крім того, у нанорозмірній архітектурі інтегральних мікросхем тонкі плівки кобальту розглядаються як перспективна альтернатива міді для створення металізаційних з'єднань завдяки вищій стійкості до електроміграції та низькій дифузійній рухливості в умовах екстремальних густин струму та підвищених температур [2].

1.1 Властивості Co

Кобальт має атомний номер 27, належить до групи 3d-перехідних металів і має електронну конфігурацію оболонок $[Ar]3d^74s^2$. Саме наявність частково заповненої 3d-оболонки визначає більшість його важливих властивостей: феромагнетизм, високу температуру Кюрі ($T_C \approx 1130^\circ\text{C}$) та специфічний характер міжатомних зв'язків.

Масивний кобальт за нормальних умов має густину близько $8,9 \text{ г/см}^3$. Температура плавлення чистого Co становить 1495°C . Демонструє помірний питомий електричний опір ($\rho \approx 6,2 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ при 20°C), проте у нанорозмірних плівках цей параметр зростає через розмірні ефекти – розсіяння електронів

провідності на границях зерен та зовнішніх поверхнях. Дуже важливою властивістю є спінова поляризація струму провідності, що робить кобальт ключовим компонентом для створення спін-залежних тунельних переходів та наногетероструктур.

Модуль пружності кобальту становить близько 211 ГПа, що свідчить про високу жорсткість міжатомних зв'язків [1].

1.1.1 Кристалічна ґратка Co в масивах та тонких плівках

Масивному металічному кобальту за звичайних умов притаманна низькотемпературна гексагональна щільноупакована (ґщу, hcp) кристалічна ґратка. Однак при нагріванні кобальт переходить у гранецентровану кубічну (ґцк, fcc). Температура поліморфного переходу із hcp у fcc-фазу становить 417°C. Однак у тонкоплівкових структурах фазовий склад кобальту виявляється трохи складнішим і суттєво відхиляється від термодинамічних параметрів масивного металу під впливом капілярних ефектів, вибору підкладки, внутрішніх напружень та технологічних режимів осадження [1], [2].

Гексагональна модифікація має послідовність укладання атомних площин типу ABABAB..., тоді як стабільніша за високих температур кубічна фаза характеризується послідовністю ABCABC.... Енергія дефектів пакування в hcp-ґратці є досить низькою. Це призводить до того, що в реальних тонкоплівкових структурах дуже часто спостерігаються метастабільні включення fcc-фази безпосередньо всередині hcp-ґратки.

У статті [2] було зроблено висновок, що процеси фазоутворення у тонких плівках кобальту мають чітко виражений розмірний ефект, що пояснюється накопиченням дефектів пакування. Було експериментально визначено, що при напиленні Co на спеціальні затравні шари (наприклад, Pt) на початкових етапах формується чиста hcp-ґратка. Однак зі збільшенням товщини плівки зростає

кількість дефектів пакування, і внаслідок цього чиста hcp структура трансформується у змішану hcp-fcc фазу.

В статті [3] було продемонстровано, що за умов вакуумного відпалу тонких плівок Co (наприклад, отриманих методом електронно-променевого випаровування) кінетика фазових переходів трохи змінюється порівняно з масивними матеріалами, оскільки спостерігається поступова фазова трансформація. Зазначається, що до 300°C структурний стан плівки залишається переважно hcp, відбувається лише поступова релаксація залишкових механічних напружень, що виникли в процесі осадження. Однак за температури вище 400°C починається інтенсивний ріст стабільної fcc-фази. Цей процес супроводжується різким підвищенням коерцитивної сили плівок, що безпосередньо пов'язано з покращенням магнітокристалічної анізотропії у новоутворених fcc-кристалах, а також із розвитком шорсткості меж розділу.

Окремим важливим структурним станом є термодинамічно нерівноважна аморфна фаза. Отримати чистий аморфний кобальт у вигляді тонких плівок за кімнатних температур вкрай важко через його схильність до кристалізації. Проте введення легуючих елементів та використання методів високошвидкісного охолодження (такі як магнетронне напилення) дозволяє виробляти тонкі плівки кобальтового скла.

Прикладом реалізації такого стану є тонкі плівки, отримані розпиленням багатокомпонентних сплавів на основі кобальту (наприклад, $\text{Co}_{70}\text{Fe}_3\text{Mn}_{3.5}\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$) на скляну підкладку. Малокутова рентгенівська дифракція підтверджує неупорядкованість та однорідність структури таких об'єктів. Вони характеризуються високою морфологічною гладкістю, рівномірністю та стабільністю геометричних параметрів [4].

1.1.2 Застосування

Металевий кобальт, його бінарні та багатокомпонентні сполуки мають значний академічний та промисловий інтерес завдяки своїм властивостям. Сучасні сфери застосування кобальту охоплюють мікроелектроніку, пристрої магнітного зберігання даних, спінтроніку, захисні покриття тощо.

У виробництві напівпровідникових пристроїв спостерігається стійка тенденція до впровадження тонких та ультратонких плівок кобальту. Це зумовлено багатьма чинниками, зокрема тим, що дані плівки мають вищу стійкість до електроміграції та нижчу дифузійну рухливість у порівнянні з мідними, що забезпечує стабільність роботи в умовах високих температур та щільностей струму. Світові лідери на ринку мікроелектроніки (Intel, TSMC, Samsung) успішно інтегрували кобальтові плівки у нанорозмірні архітектури металізації на технологічних вузлах 10, 14 та 16 нм відповідно.

Сполукам та плівкам кобальту знаходять застосування також у сенсорних технологіях, виробництві вуглецевих нанотрубок та нанодротів, відбиваючих покриттях для оптичних пристроїв, а також антибактеріальних, декоративних, захисних та зносостійких покриттях та фотовольтаїчних елементах [1].

Актуальність дослідження тонких плівок системи Ta–Co пов’язана з тим, що інтерфейси між танталом і феромагнітними шарами широко використовуються у спінтронних гетероструктурах, зокрема в магнітних тунельних переходах на основі Ta/CoFeB/MgO. У роботі [5] було показано, що MTJ зі структурою Ta/CoFeB/MgO/CoFeB/Ta мають високе тунельне магнітоопірне відношення, достатню термічну стабільність і низький струм перемикання, що робить такі системи перспективними для MRAM. Крім того, в дослідженні [6] було продемонстровано, що саме інтерфейс Ta/CoFeB робить важливий внесок у перпендикулярну магнітну анізотропію, тобто властивості межі поділу безпосередньо впливають на роботу спінтронного елемента.

1.2 Тантал як складова біметалічної плівки TaCo

Тантал знаходить широке застосування у високотехнологічних галузях через свої механічні та фізичні властивості, які залежать від його фазового складу. В тонких плівках Ta може існувати у двох кристалічних фазах: α -Ta (ОЦК структура) і β -Ta (метастабільна тетрагональна структура), кожна з яких має свої фізичні властивості, які впливають на їх застосування і залежать від методики осадження. β -Ta трансформується в α -Ta під впливом нагріву починаючи приблизно при 300°C, і досягає повної трансформації в температурному діапазоні 750-900°C [6].

В тонких плівках властивості сильно залежать від товщини, перемішування на межі Ta/Co і можливого утворення нових фаз. За умов епітаксialного росту при магнетронному нанесенні Co у вигляді багат шарових «сендвічів» (наприклад, Ta/Co/Ta на підкладці Si(001)) міжшарові взаємодії можуть повпливати на текстуровану морфологію. Кобальт у таких структурах формує виражену fcc ґратку з орієнтацією (111) та великою кількістю дефектів пакування. При цьому прошарки hcp-структури виявляються локалізованими переважно у найвужчих колонах (діаметром 10 до 100Å) [7].

У бінарній системі Co–Ta можливі інтерметалідні фази типу Co₂Ta, CoTa₂ тощо (Рис.1), які можуть утворюватися на межі поділу Ta/Co. Навіть якщо такі фази не є самостійними функціональними спінтронними матеріалами, їх формування може істотно впливати на магнітний момент, інтерфейсну анізотропію та ефективність спін-залежного переносу в тонкоплівкових структурах.

Наприклад, у роботі [9] окрім аморфного стану кобальту як метастабільної фази також фіксувалася поява сполук під час нагріву тонких плівок Ta/Co. Вони були отримані під час спільного електронно-променевого осадження кобальту з танталом на монокристалічні кремнієві підкладки Si(100) та Si(111).

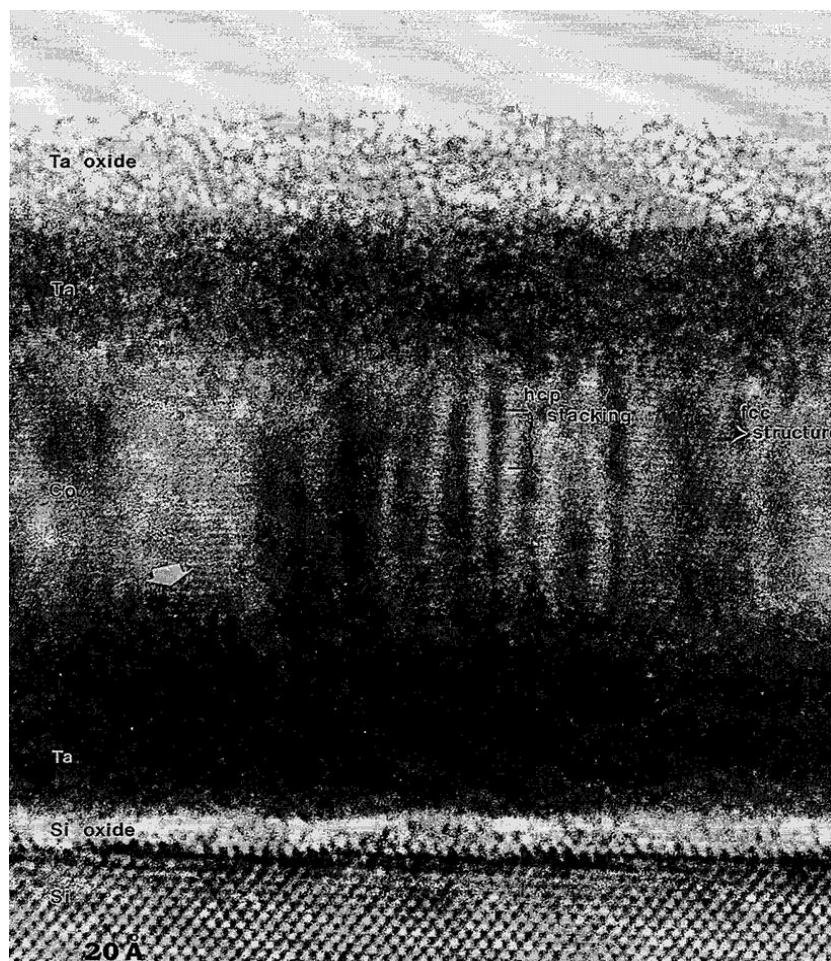


Рис. 1 – Домішки Со у плівці Та [7]

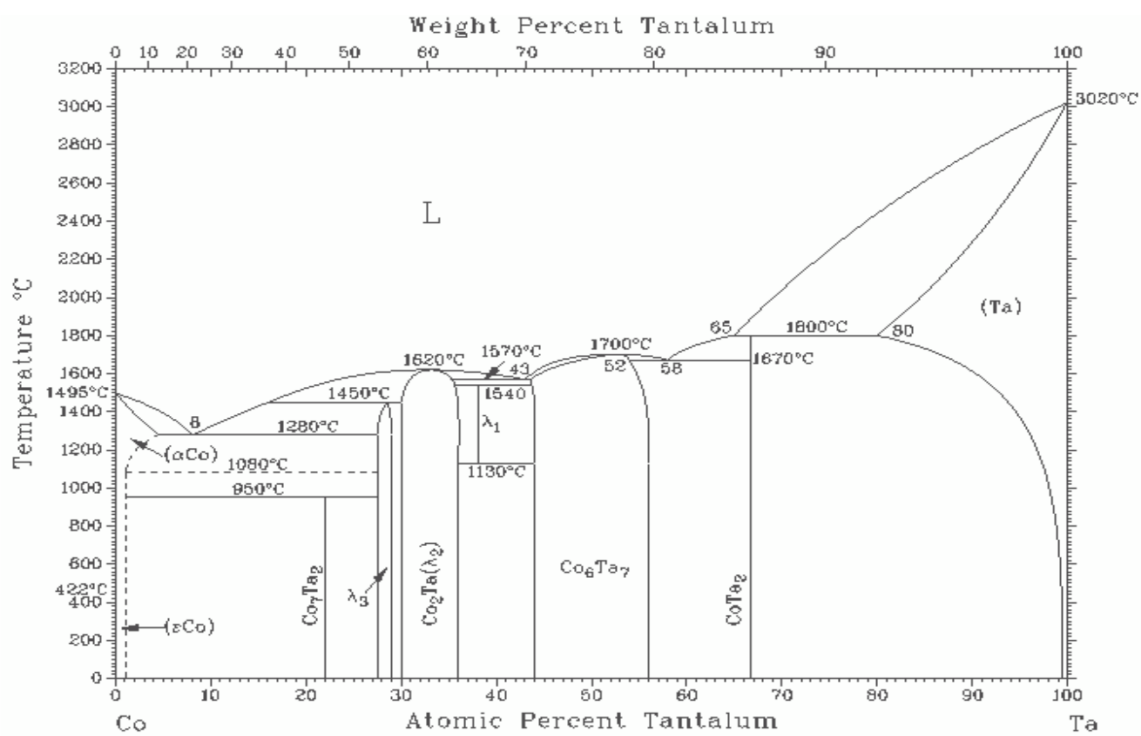


Рис. 2 – Фазова діаграма Со/Та [8]

Під час подальшого термічного оброблення у температурному діапазоні 873-1373 К ця вихідна аморфна суміш виступає базою для послідовного виділення кристалічних інтерметалідів та силіцидів. За температури 873-1073 К виділяється перша стабільна проміжна кристалічна фаза – інтерметалід Co_2Ta . При температурах близько 973 К починає фіксуватися фаза CoSi , яка залишається стабільною до 1073 К. При досягненні максимальних температур термічної обробки відбувається повне просторове розділення фаз. Кобальт дифундує вглиб, утворюючи дисиліцид кобальту CoSi_2 безпосередньо на межі з кремнієм, тоді як тантал витісняється у зовнішній шар у вигляді TaSi_2 . Примітно, що формування постійних фаз у вигляді CoTaSi за таких умов не фіксується.

1.3 Методи нанесення плівок

Сьогодні застосовується багато методів нанесення тонких плівок, але як основні можна виділити чотири:

Хімічне осадження із металоорганічних випарів (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) полягає у випаровуванні речовин-прекурсорів. Випари розкладаються під впливом тепла і отримана металева фаза осідає на зразок [10].

Атомно-шарове осадження (atomic layer deposition, ALD) являє собою процес, у якому на зразок коротким, завчасно прорахованим імпульсом подається перший газ-прекурсор, який, реагуючи із підкладкою, відкладає на ній частину потрібного матеріалу, після цього камера наповнюється інертним газом і відкачується, щоб позбутися газу, який не прореагував та продуктів реакції. Після цього камера наповнюється другим реагентом і знову «прочищається» інертним газом. Цей процес призводить до реакції між двома прекурсорами та підкладкою, відкладаючи моношар бажаного матеріалу [11].

Магнетронне розпилення (magnetron sputtering) полягає у бомбардуванні мішені із бажаного матеріалу іонами, утвореними у тліючому плазменому розряді. Бомбардування призводить до вибивання із мішені атомів, які потім конденсуються на підкладку [12].

Електронно-променеве осадження (electron-beam physical vapor deposition, EBPVD) – це метод, схожий на магнетронне розпилення, але у ньому атоми вибиваються із мішені потоком електронів, а не іонів, завдяки чому вибиті частинки мають значно нижчу енергію [13].

1.4 Проблематика

Незважаючи на значні успіхи у створенні та застосуванні матеріалів на основі кобальту, можна виділити низку критичних проблем, які значно ускладнюють прогнозування властивостей плівок та стабільність їхнього фазового складу.

Головною проблемою тонкоплівкового кобальту є неможливість чіткого термодинамічного контролю над формуванням кристалічної ґратки за кімнатної температури. Оскільки енергія пакування дефектів є низькою, у процесі нанесення неминуче утворюються локальні вкраплення кубічної фази у гексагональній ґратці. Це створює складності у прогнозуванні властивостей через просторові флуктуації магнітної анізотропії та збільшення згасання магнітних полів, що є критичним дефектом для спінтронних пристроїв [2].

При створенні багат шарових структур, де кобальт поєднується з тугоплавкими матеріалами, такими як тантал, ключовою проблемою є руйнування магнітних властивостей на межах розділу. Прошарок змішаного матеріалу навколо межі втрачає феромагнітність, що зменшує корисний об'єм феромагнетичного матеріалу та знижує сумарну намагніченість насичення [7], [14].

У ході інтеграції у реальні пристрої кобальтові плівки неминуче піддаються термічному впливу, що може призводити до різкого стрибку шорсткості поверхні та робити плівки непридатними для використання у багат шарових тунельних магнітних переходах [2].

Аморфне кобальтове скло має чудову корозійну стійкість та унікальні магнітні властивості, але за кімнатної температури чистий аморфний кобальт майже неможливо стабілізувати, що вирішується введенням легувальних домішок. Але це породжує нову проблематику: введення домішок неминуче «розбавляє» кобальт матеріалами з менш бажаними властивостями, знижуючи температуру Кюрі та намагніченість, що спонукає до пошуку рівноваги між структурною стабільністю та магнітною ефективністю [3].

У мікропроцесорах мідні з'єднання досягли своєї фізичної межі при переході на норми технологічних процесів менше 7 нм через критичне зростання опору на малих масштабах. Кобальт розглядається як можлива заміна, але його впровадження стикається з перешкодами. Процеси хімічного та атомно-шарового осадження кобальту в глибокі нанорозмірні траншеї часто призводять до утворення пор та дефектів заповнення. Також, використання металоорганічних прекурсорів призводить до забруднення плівок вуглецем, киснем та азотом, що нівелює переваги низького опору hcp-гратки і вимагає розробки більш складних сполук [1].

2 Методика експерименту

2.1 Осадження плівок

Нанесення плівок відбувалося на вакуумному пості ВУП-5М (рис. 3). Пристрій використовує турбомолекулярний насос для створення безмасляного вакууму. Тиск залишкових парів у камері не перевищував $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. через високу чутливість наномасштабних структур до умов навколишнього середовища.



Рис. 3 – Вакуумний універсальний пост ВУП-5М

Для формування гетероструктур вакуумна камера оснащена системою із трьох електронно-променевих гармат (рис. 4).

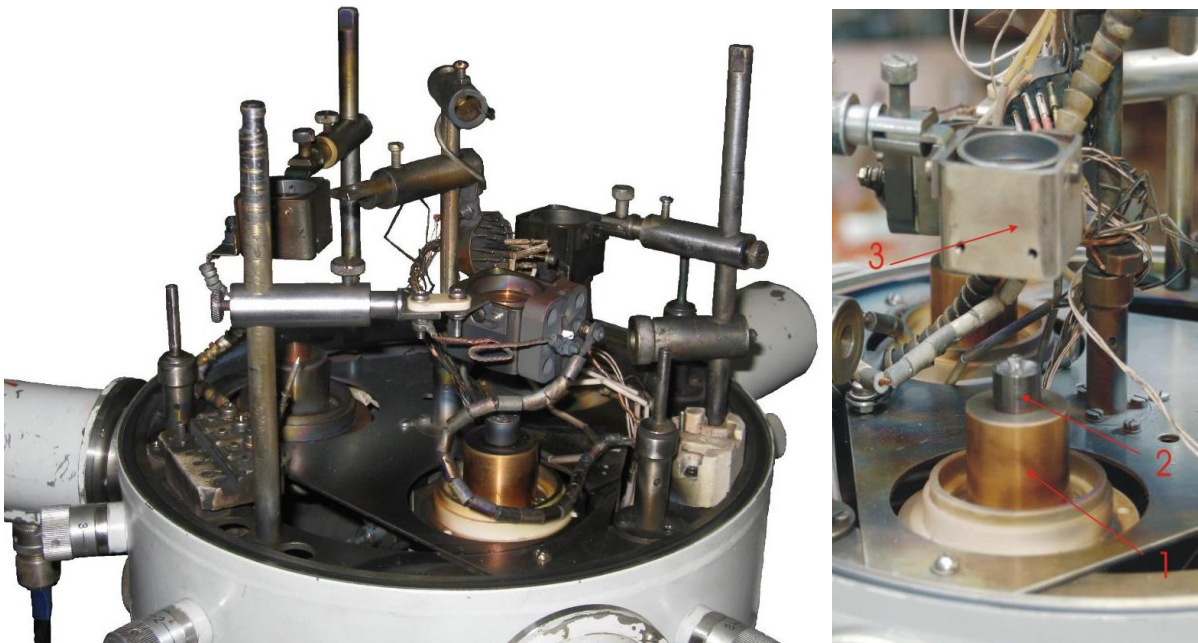


Рис. 4 - (а) - модуль із трьома електронно-променевими гарматами та охолоджуваним анодом, (б) - електронно-променева гармата: 1 - охолоджуваний анод, 2 - тримач мішені гармати, 3 - катодний вузол

Нанесення плівок здійснювалося на кристали хлориду калію. Після відколювання від великого кристалу KCl, отримана пластинка поміщалася до вакуумної камери, після чого камера відкачувалася до потрібного робочого тиску. Далі на пластинку наносився нижній захисний шар аморфного вуглецю за допомогою електродугового випаровування товщиною ≈ 20 нм. Після цього вже на плівку вуглецю наносився шар кобальту визначеної товщини за допомогою електронно-променевого розпилення. Потім знову наносився шар вуглецю тієї ж товщини. Використання вуглецевих плівок зумовлюється необхідністю виключити взаємодію плівки кобальту, по-перше, з монокристалами солі, а, по-друге, із киснем у повітрі при перенесенні зразків. Така взаємодія може суттєво вплинути на властивості зразка. Товщина конденсованої плівки визначалася безпосередньо під час її нанесення методом кварцових мікроваг. Швидкість нанесення складала приблизно 1 нм/с.

2.2 Визначення товщини осаджуваних плівок

Незважаючи на наявність багатьох різних методів визначення товщини осаджених плівок, для даної задачі дуже важливою є можливість визначення товщини під час нанесення плівки. Тому був використаний метод кварцових мікроваг. Суть методу проста і полягає у зміні резонансної частоти кварцу Δf від напilenня на нього шару речовини масою dm :

$$\Delta f = - \frac{dm}{N \cdot A \cdot \rho(\text{SiO}_2)} \cdot f_0 \cdot (f_0 - 2\Delta f)$$

де f_0 – основна резонансна частота кварцу,

$\rho(\text{SiO}_2)$ – густина кварцу,

A – площа збудженої частини кварцу,

$N = 1,67 \cdot 10^5$ Гц·см – частотна постійна для робочої кристалографічної площини.

Якщо припустити рівномірність нанесення матеріалу по площі поверхні резонатора, то можна обчислити приріст маси, і, відповідно, визначити товщину осадженого шару, просто вимірюючи зміну частоти Δf . Для тонких плівок легко покласти $f_0 \gg \Delta f$, що є досяжною умовою. Із цим припущенням, формула набуває вигляду:

$$\Delta f = \frac{h \cdot f_0^2 \cdot \rho_i \cdot S}{N \cdot A \cdot \rho(\text{SiO}_2)}$$

де h – необхідна товщина шару,

ρ_i – густина осаджуваного матеріалу, напр. $\rho_{\text{Co}} = 8,9$ г/см³,

S – площа, на яку осаджується матеріал.

Із відомою необхідною товщиною, легко розрахувати необхідну зміну частоти Δf . У процесі напilenня, зі збільшенням товщини осадженого шару,

резонансна частота знижується, і, коли Δf досягає обчисленого значення, можна констатувати, що нанесений шар досяг цільової товщини.

2.3 In situ ПЕМ дослідження отриманих плівок

Для дослідження тонких плівок найпоширенішим методом є трансмісійна (просвічувальна) електронна мікроскопія (ПЕМ). Дослідження отриманих плівок проводилося на просвічувальному електронному мікроскопі Selmi ПЕМ-125К (рис. 5).



Рис. 5 – Просвічувальний електронний мікроскоп Selmi ПЕМ-125К

Для того, щоб плівка була придатна для її дослідження у мікроскопі, пластинка KCl із нанесеною на неї плівкою поміщалася у суміш дистильованої

води із етиловим спиртом, що дозволяло відділити плівку від пластинки неущкодженою. Після цього плівка переміщувалася на нікелеву сіточку тримача зразків для *in situ* досліджень у просвічувальному електронному мікроскопі (рис. 6).

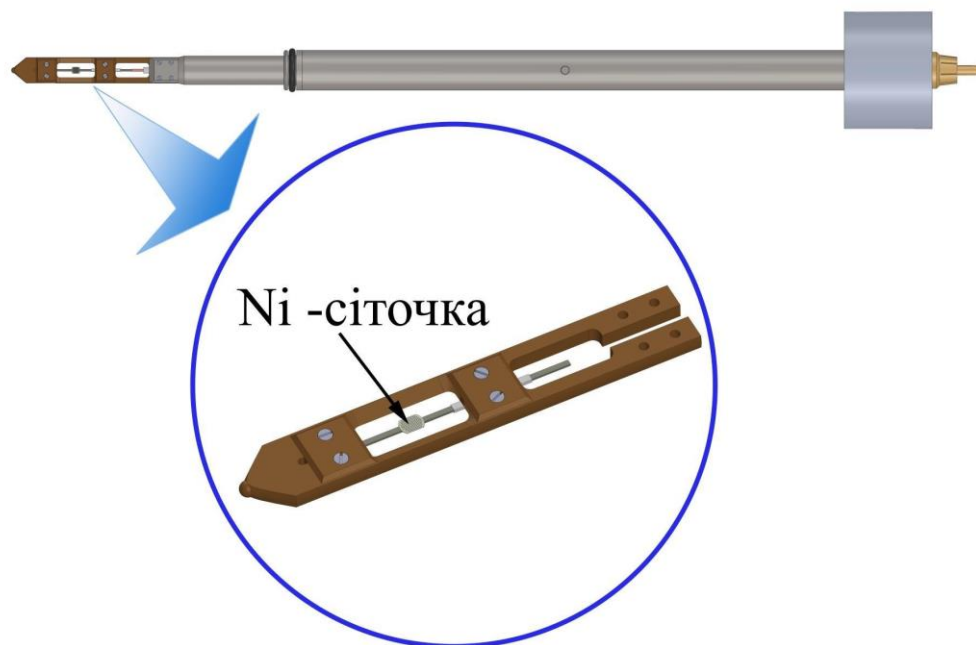


Рис. 6 – Тримач зразків для *in situ* досліджень у ПЕМ-125К [15]

Особливою властивістю цього тримача є підігрів зразка до температур, близьких 1000°C. Це дозволяє досліджувати зміну структури матеріалу від зміни температури *in situ*.

Підігрів зразка у тримачі відбувався за допомогою пропускання стабілізованого електричного струму безпосередньо через нікелеву сіточку. Відповідність температури сіточки від сили струму, що проходить через неї, встановлювалась на спеціальному стенді за допомогою прецизійних пірометрів. Точність визначення температури складала $\pm 2\%$ або $\pm 6^\circ\text{C}$ нижче 300°C.

Після поміщення тримача із плівкою до мікроскопа, для дослідження кристалічної структури плівок використовувався метод електронної дифракції за робочої напруги 100кВ.

Метод електронної дифракції є ефективним для визначення міжплощинних відстаней зразка через свою високу роздільну здатність. Порівнюючи виміряні значення міжплощинних відстаней із табличними, можна визначити фази, у яких знаходиться матеріал зразку.

Дослідження плівок у просвічувальному електронному мікроскопі проводилося за температур від кімнатної до 1000°C із кроком 100°C.

З аналізу отриманих дифракційних картин можна отримати зміну фазового складу плівки від температури. Аналіз дифракційних картин проводився із використанням Gatan DigitalMicrograph із безкоштовною надбудовою DiffTools.

3 Експериментальні результати

3.1 Дослідження розмірного ефекту для плівки Co

Головною метою дослідження плівок чистого кобальту було оцінити вплив розмірного фактору на кристалічну структуру плівки. У якості зразків виступали плівки товщиною від 3 нм до 50 нм. На рис. 7 наведено типові електронограми плівок кобальту товщиною 3 та 50 нм в діапазоні температур 20-600°C,

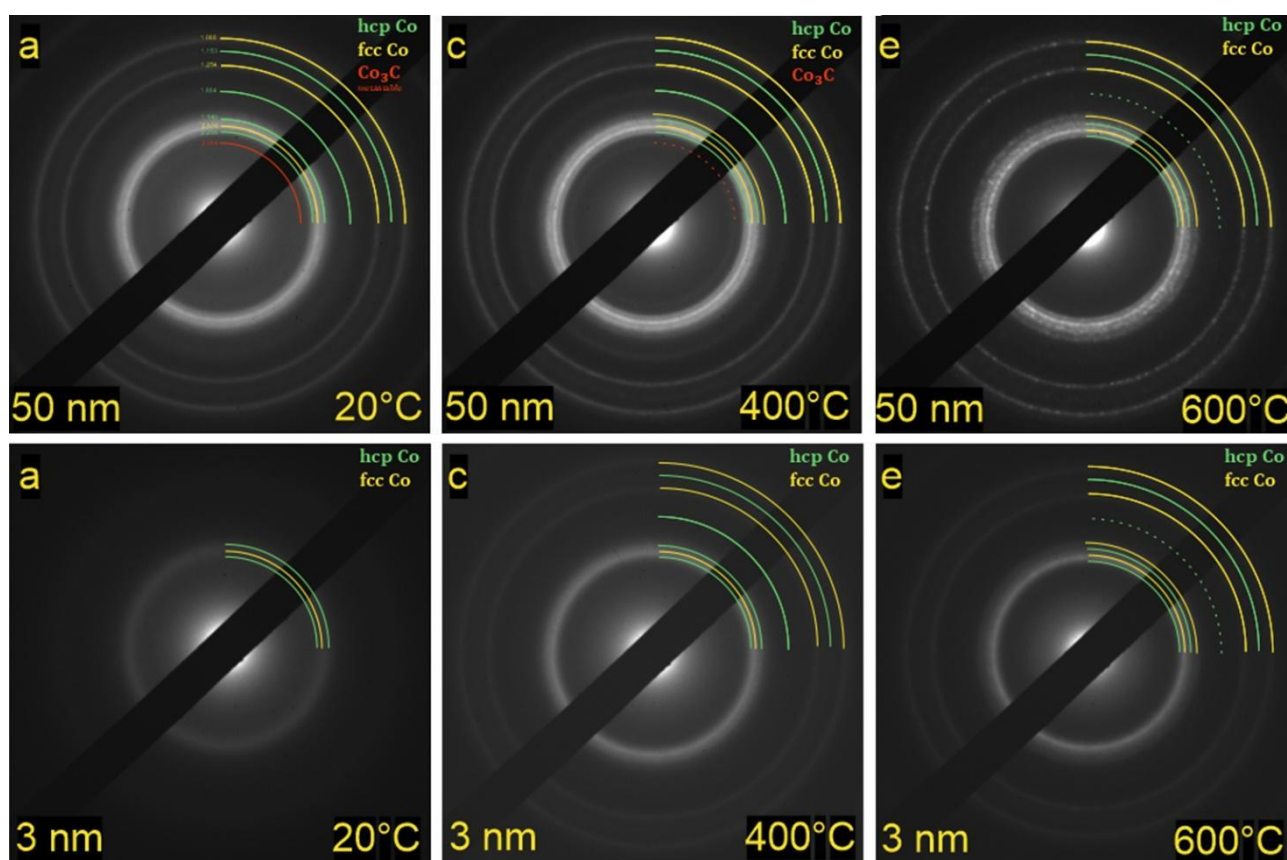


Рис. 7 – Електронограми плівок Co різних товщин за різних температур

У всіх плівках спостерігалось існування змішаної hcp-fcc фази за кімнатної температури, що є нетиповим для масивного кобальту. Також при кімнатній температурі у плівках 50 нм спостерігається метастабільна фаза карбиду кобальту Co_3C , що ймовірно утворилась під впливом конденсаційно-стимульованої дифузії. Зі збільшенням температури до 400 °C спостерігався розпад даної метастабільної фази та частковий перехід hcp у fcc-фазу. При підвищенні

температури спостерігалось утворення і подальший розвиток пор у плівці (рис. 8).

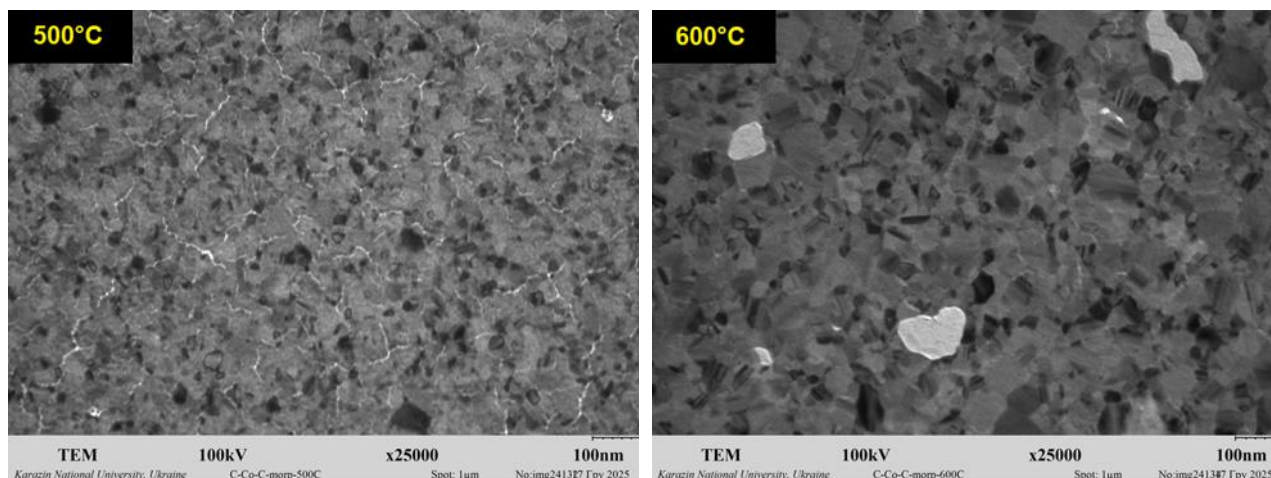


Рис. 8 – Утворення та розвиток пор у плівці Co зі збільшенням температури

Peak list		
d	hcp Co	fcc Co
2.1884	247	
2.0595	272.6	
2.0484		1000
1.9326	1000	
1.774		466.1
1.4998	135.5	
1.2635	134.3	
1.2544		242.7
1.163	139	
1.0942	17.3	
1.077	128.7	
1.0698		232.4
1.0575	88.3	
1.0297	17.1	
1.0242		62.4
0.9663	18.6	
0.9317	18.6	

Рис. 9 – Відносні інтенсивності дифракційних максимумів Co [16]

Як видно на рис. 9, деякі максимуми мають дуже близькі значення міжплощинних відстаней, що може призводити до неправильного визначення

фази, але, виходячи із перерозподілу інтенсивностей дифракційних максимумів, можна стверджувати, що ми у будь-якому разі маємо справу із сумішню фаз.

Із результатів експерименту випливає, що наявний виражений вплив розмірного фактору у порівнянні об'ємного та тонкоплівкового випадку, але між тонкими плівками вплив товщини мінімальний.

3.2 Вплив розмірного фактору на утворення бінарних сполук у плівках Ta/Co

У масивних системах Ta/Co формується багато різних бінарних сполук, наведених на рис. 2, які за прогнозами математичних моделювань можуть мати різні спін-залежні властивості. Проте, є підстави вважати, що структура кобальт-танталових тонких плівок може відрізнятися від об'ємного випадку. Під час експерименту були отримані плівки із різною атомною часткою кобальту. На рис.10 наведені дифракційні картини для двошарових плівок Ta/Co з різним співвідношенням компонентів при різних температурах. Загальною товщина двошарових плівок була сталою і складала приблизно 30 нм.

Як видно із рисунку 10, при співвідношенні компонентів ≈ 89 ат.% кобальту при кімнатній температурі на дифракційній картині від щойносформованої шаруватої бінарної плівки спостерігаються максимуми, які відповідають чистому кобальту, аморфній бета фазі танталу та метастабільній фазі карбіду кобальту. Метастабільна фаза карбіду кобальту, як і у випадку з однокомпонентними плівками кобальту, ймовірно утворилася внаслідок конденсаційно-стимульованої дифузії. При підвищенні температури до 700°C з'являється новий максимум fcc-Co і при подальшому розігріванні спостерігається повний перехід кобальту у fcc-фазу і поява карбіду танталу TaC.

При співвідношенні компонентів ≈ 66 ат.% Co за кімнатних температур спостерігається суміш hcp та fcc фаз Co, метастабільний Co_3C та β -Ta. Із

підвищенню температури до 700°C завершується перехід hcp → fcc у кобальті та з'являється фаза карбіду танталу.

При співвідношенні компонентів ≈ 33 ат.% Co за кімнатних температур на електроннограмі видно максимуми, які відповідають за hcp-fcc суміш, β -Ta та фаза, яка за міжплощинними відстанями відповідає сполуці CoTa_2 . Із підвищенням температури до 700°C спостерігається перехід hcp→fcc та поява карбіду танталу.

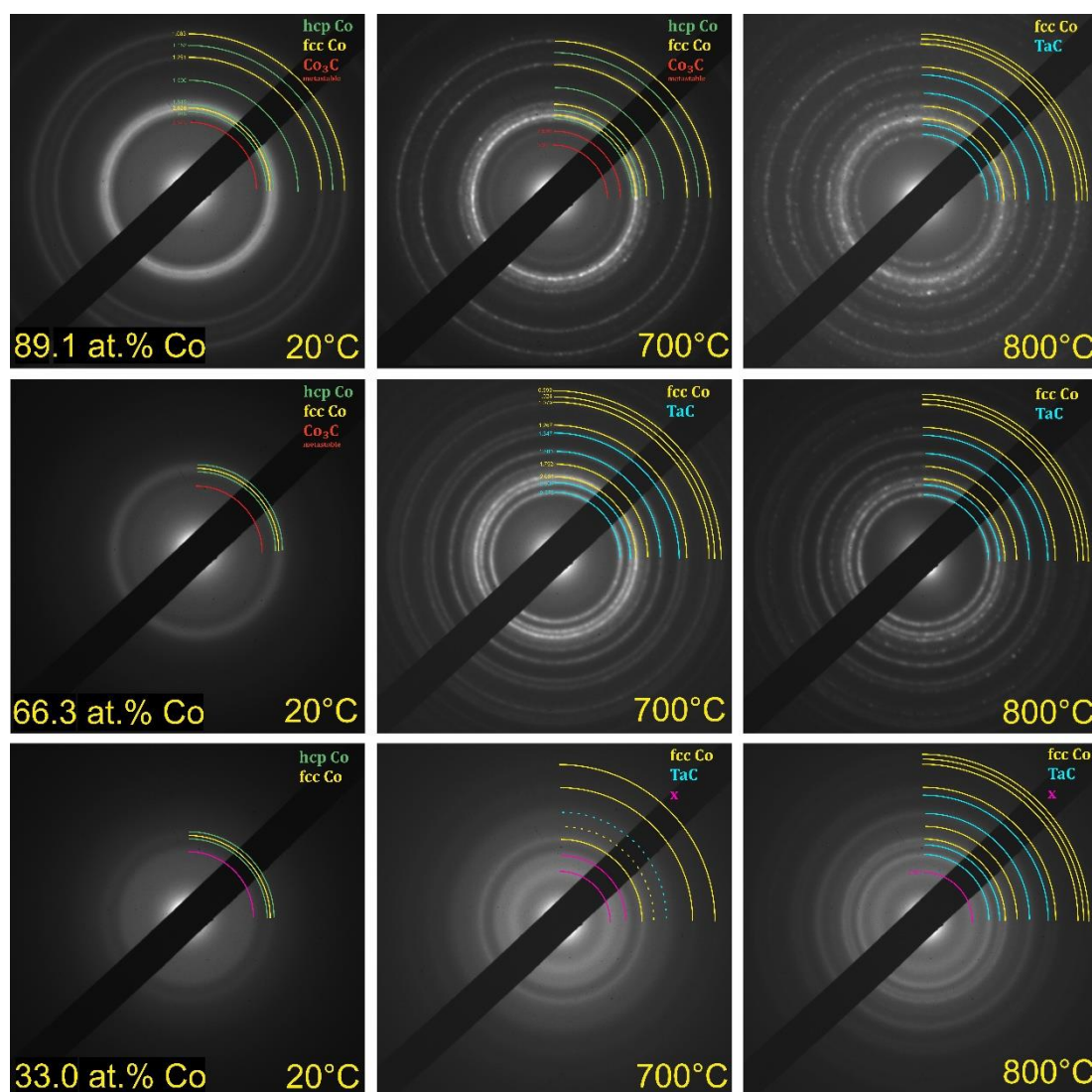


Рис. 10 – Електроннограми плівок Ta/Co із різним вмістом Co

Із результатів експерименту випливає, що із усіх сполук, які утворюються у масивних системах Ta/Co, у тонких плівках спостерігається лише CoTa_2 .

Висновки

У результаті даної роботи було досліджено вплив розмірного фактору на формування фаз кобальту та особливості утворення сполук танталу та кобальту у тонких плівках методом електронної дифракції. Об'єктами досліджень стали плівки Co товщиною від 3 до 50 нм та плівки Ta/Co товщиною приблизно 30 нм. За результатами досліджень кристалічних ґраток тонких плівок виявлено зміну поведінки утворення фаз у чистому Co, порівняно із об'ємним варіантом, але суттєвих змін у поведінці від зміни товщини плівки у досліджуваному діапазоні не було виявлено. Також проаналізовано плівки Ta/Co товщиною 30 нм із різним компонентним складом. У результаті обробки електронограм виявлено, що у тонких плівках Ta/Co помітно формується тільки одна бінарна сполука Co_xTa_y .

Отримані електронограми плівок Co свідчать про утворення fcc-фази навіть за 20°C, і поступовий перехід hcp $\rightarrow$ fcc зі збільшенням температури.

Список використаних джерел

1. Review Cobalt Thin Films: Trends in Processing Technologies and Emerging Applications / Gelest, Inc. Morrisville (PA), 2019. 28 p.
2. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets, P. Šiffalovič, I. Mat'ko, R. Senderák, S. Protsenko, E. Majková, Š. Luby. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, no. 13. Art. 135406 (8 p.). DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/13/135406>.
3. Synthesis of Co-based amorphous thin films by magnetron sputtering / Y. Nykyruy, S. Mudry, M. Solovyov, Y. Kulyk, N. Sembratovych. *Journal of Physical Studies*. 2025. Vol. 29, no. 4. Art. 4604 (6 p.). DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.29.4604>.
4. Ikeda S., Miura K., Yamamoto H. A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction. *Nature Materials*. 2010. Vol. 9, no. 9. P. 721–724. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2804>.
5. Spin torque switching of perpendicular Ta-based magnetic tunnel junctions / D. C. Worledge, G. Hu, David W. Abraham, J. Z. Sun, P. L. Trouilloud, J. Nowak, S. Brown, M. C. Gaidis, E. J. O'Sullivan, R. P. Robertazzi. *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98, no. 2. Art. 022501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3536482>.
6. Lee S. L., Doxbeck M., Mueller J., Cipollo M., Cote P. Texture, structure and phase transformation in sputter beta tantalum coating. *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 177–178. P. 44–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.06.008>.
7. Structure and magnetism of Ta/Co/Ta sandwiches / H. Lefakis, M. Benaissa, P. Humbert, V. S. Speriosu, J. Werckmann, B. A. Gurney. *Journal of Magnetism*

- and Magnetic Materials. 1996. Vol. 154, no. 1. P. 17–23. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00574-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00574-3).
8. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов : справочник. Киев : Наукова думка, 1986. С. 247–248.
 9. Phase Formation Between Codeposited Co-Ta Thin Film and Single Crystal Silicon Substrate / F. Radilescu, S. Luby, R. Senderak, M. Jergel, V. Holy. *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 257, no. 1. P. 91–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06341-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06341-2).
 10. Modern metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) reactors and growing nitride-based materials / F. H. Yang // *III-Nitride Semiconductor Materials* / ed. by Z. C. Feng. Woodhead Publishing, 2014. P. 27–54. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857099303.1.27>.
 11. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / Richard W. Johnson, Adam Hultqvist, Stacey F. Bent. *Materials Today*. 2014. Vol. 17, no. 5. P. 236–246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>.
 12. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000. Vol. 56, no. 3. P. 159–172. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
 13. Sree Harsha K. S. Principles of Vapor Deposition of Thin Films. Amsterdam : Elsevier, 2006. 1014 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1>.
 14. Effect of Ta buffer layer and thickness on the structural and magnetic properties of Co thin films / Y. S. Yu, J. H. Kim, K. W. Kim, K. H. Kim, S. C. Yu. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2009. Vol. 27, no. 4. P. 863–867. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.3071114>.

15. Пат. 112345 Україна, МПК G01N 23/04, H01J 37/26. Тримач для нагрівання та дослідження зразків у просвічуючому електронному мікроскопі ПЕМ-125К / Сухов В., Кришталь О., Богатиренко С., Сухов Р.; заявник і власник Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна. – № u2016XXXXX ; заявл. 2016 ; опубл. 12.12.2016, Бюл. № 23.
16. PDF-2 Database / International Centre for Diffraction Data. Newtown Square (PA), USA, 2004.
17. Structures and magnetic properties of Co/Ta multilayered thin films / S. H. Ge, C. X. Li, S. S. Li, Y. D. Zhang. *Physica Status Solidi A*. 1992. Vol. 132, no. 2. P. 487–494.