

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

Логвинов Андрій Миколайович

УДК 537.621.2; 538.945; 681.586.7

**ДИСЕРТАЦІЯ**

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР НА  
ОСНОВІ Ru I Co

01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем  
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А.М. Логвинов

Науковий керівник:

Чешко Ірина Володимирівна, канд. фіз.-мат.  
наук, доцент

Суми – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Логвинов А.М.** Фізичні властивості плівкових приладових структур на основі Ru і Co. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «фізика приладів, елементів і систем». Сумський державний університет, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню фізичних властивостей приладових структур сформованих на основі тонких плівок Ru і Co та взаємозв'язку особливостей структурно-фазового стану та розмірних ефектів в електрофізичних і магніторезистивних властивостях як одношарових плівок Ru та Co, так і плівкових систем на їх основі, отриманих методами магнетронного та електронно-променевого осадження. Додатково пояснюються фізичні процеси, що виникають при заліковуванні дефектів у одношарових плівках під час термічної обробки при дослідженні їх електрофізичних властивостей.

У відповідності до поставленої мети та сформованих задач досліджень були використані наступні методи отримання та дослідження тонких плівок Ru і Co, а також систем та приладових структур сформованих на їх основі: конденсація у надвисокому та високому вакуумі за допомогою магнетронного та електронно-променевого осадження відповідно; метод кварцового резонатора для вимірювання товщини у процесі осадження та інтерферометричний метод для додаткового контролю товщини; метод просвічувальної електронної мікроскопії і електроннографії для дослідження особливостей кристалічної структури і фазового складу тонких плівок; дослідження елементного складу методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; метод вторинно-іонної мас-спектрометрії для дослідження елементного складу та інтенсивності дифузійних процесів; метод атомно-силової мікроскопії для дослідження морфології поверхні; високоточна резистометрія при дослідженні електрофізичних та магніторезистивних властивостей.

Для встановлення відповідностей між структурно-фазовим станом, розмірними ефектами та фізичними процесами в плівкових системах на основі Co і Ru або Cu були проведені комплексні дослідження електрофізичних та магніторезистивних властивостей з урахуванням методів отримання, умов конденсації зразків та режимів термообробки.

Встановлено, що для отримання однофазних тонких плівок ГЦП-Ru без слідів оксиду однією з необхідних умов є значення товщини зразка  $d > 10$  нм та додаткова послідовна термічна обробка до 900 К. За даних умов параметри решітки складають  $a = (0,270 \pm 0,001)$  нм та  $c = (0,430 \pm 0,001)$  нм і є близькими до табличних значень для Ru у масивному стані. Відмітимо, що за умови товщини зразків  $d = (10 - 100)$  нм плівки Ru мають зазвичай нанодисперсну структуру з  $L_{\text{ср}} = (5 - 15)$  нм. Внаслідок протікання процесів рекристалізації, які відбуваються у процесі послідовної термічної обробки до 900 К, структура набуває лабіринтної форми з середнім значенням розміру зерен не більше 20 нм.

За допомогою методу ЕДА показано, що отримані одношарові плівки Ru мають хімічний склад 100 ат. % Ru з відповідними піками на спектрах від металу Ru.

Аналізуючи результати досліджень проведених з використанням методу АСМ було встановлено, що значення шорсткості поверхні плівок Ru є величиною прямопропорційною товщині зразка. Так, наприклад, дана величина для плівок з ефективною товщиною від 10 до 40 нм знаходиться у межах  $h = (2 - 4)$  нм відповідно. Це пов'язано зі збільшенням середнього розміру кристалітів. Подальша термічна обробка до 900 К спонукає до росту параметра  $h$  до 4 та 9 нм (за товщини 10 та 40 нм відповідно).

Уперше були проведені дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок Ru у широкому інтервалі ефективних товщин та температур та розраховані значення енергії активації заліковування дефектів згідно методики Венда та термічного коефіцієнту опору  $\beta$ . Встановлено, що піки на графіках залежностей спектрів дефектів кристалічної ґратки відповідають енергіям заліковування дефектів вакансійного типу. У випадку тонких плівок Ru

структурні дефекти у зразках з товщиною до 100 нм характеризуються різними значеннями енергій активації заліковування дефектів  $E_m$ , які лежать у межах (0,4 - 0,9) еВ. Це в першу чергу пов'язано зі змінами внеску меж зерен у процесі заліковування дефектів під час термообробки. Слід відмітити, що величина  $E_m$  є обернено пропорційною товщині зразка  $d$ .

Показано, що явище протікання процесів термостабілізації у плівках Ru за товщин (10 - 100) нм призводить до незворотнього зменшення величини питомого опору у порівнянні із щойносконденсованими зразками у 1,58-2,22 разів відповідно. Величина питомого опору  $\rho$  має порядок  $10^{-7}$  Ом·м, а температурний коефіцієнт опору  $\beta \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Уперше на основі експериментальних даних були побудовані розмірні залежності  $\rho(d)$  та  $\beta(d)$  для інтегрального ТКО плівок Ru в діапазоні товщин від 10 до 100 нм.

Електронографічні дослідження плівок типу Ru /Co/П вказують на те, що система має двофазний склад, що відповідає ГЦП-Ru та ГЦП-Co з параметрами решітки близькими до табличних значень ( $a(\text{ГЦП-Ru}) = 0,2686$  нм та  $a(\text{ГЦП-Co})=0,2514$  нм). Зміна ефективної товщини як шару Co так і Ru не вносить істотних змін у фазовий склад та характер мікроструктури. У результаті термічної обробки двошарових структур до 1000 К відбувається утворення оксидної фази ГЦК-RuO<sub>2</sub> та ГЦК- Co.

Аналізуючи результати досліджень структурно-фазового стану та ВІМС плівкових систем на основі Ru і Co було встановлено, що при формуванні даних структур повністю зберігається індивідуальність кожного шару з параметрами решітки ГЦП-Co та ГЦП-Ru за умови термічної обробки до 600 К. У щойносконденсованому стані для дво- та тришарових плівкових систем на основі Ru і Co значення середнього розміру кристалітів має величину (5 - 7) нм. Подальша термічна обробка та процеси рекристалізації спричиняють ріст зерен до (25 - 30) нм.

Згідно результатів досліджень структурно-фазового стану мультишарових плівкових систем сформовані на основі Ru і Co за умови  $T_b = 300$  К показано, що вони мають нанодисперсну однорідну структуру з

нечітко вираженим контрастом і значенням середнього розміру кристалітів близько 15 нм. За даних умов кільця на електронограмах є відносно розмитими зі слабкою інтенсивністю дифузного характеру. Чітке розмежування кілець на електронограмах із зростанням  $L_{\text{ср}}$  фіксується за  $T_{\text{в}} = 600$  К.

Дослідження електрофізичних властивостей тришарових систем типу  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(x)/\text{Co}(20)$ , де  $x = (5-20)$  нм, показали, що величина питомого опору має порядок  $10^{-6}$  Ом·м і зменшується на порядок зі збільшенням товщини проміжного шару Ru до 20 нм. Встановлено, що величина  $\beta$  має прямопропорційну залежність від товщини шару Ru з порядком  $10^{-4}$  К<sup>-1</sup>.

Під час досліджень магніторезистивних властивостей структур сформованих на основі Ru і Co було встановлено, що розділення двох магнітних шарів Co шаром Ru викликає появу між ними непрямої антиферромагнітної взаємодії. Також відмічається перехід системи до ферромагнітної конфігурації при накладанні зовнішнього магнітного поля. Особливістю тришарових зразків типу  $\text{Co}/\text{Ru}/\text{Co}$  є те, що за умови послідувочої термічної обробки до 600 К, фіксується перехід до ізотропного характеру МО, який ґрунтується на реалізації спін-залежного розсіювання електронів провідності. У даних структурах найбільші значення величини МО фіксуються за товщини проміжного шару Ru до 10 нм. Модифікувавши тришарову структуру шляхом заміни одного магнітного шару мультишаром типу  $[\text{Co}/\text{Ru}]_n$ , отримані значення величини МО складають близько (0,5-0,7) % за умови термовідпалювання до 600 К.

Проаналізувавши польові залежності плівкових систем спін-клапанного типу  $\text{Co}(5)/\text{Cu}(x)/\text{Co}(20)/\text{П}$  була обґрунтована доцільність модифікації, як і у випадку систем  $\text{Co}/\text{Ru}/\text{Co}$ , використовуючи замість одного з магнітних шарів Co мультишар типу  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$ , що призвело до підвищення значень величини  $\text{МО} = (0,3 \div 0,5)$  % та підвищення швидкості перемикавання з одного магнітного стану в інший. Проте були зафіксовані зменшення магнітної чутливості до значень  $S_{\text{в}} = (0,1 \div 0,2) \times 10^{-2}$  % / мТл.

На основі аналізу літературних даних та власних результатів досліджень магніторезистивних властивостей встановлено, що зразки з різною товщиною

магнітних робочих шарів з магнітною чутливістю більше 8,0 %/Тл, доцільно використовувати у якості детекторів магнітних полів у діапазоні від 150 до 600 мТл. Відносно невеликий показник магнітної чутливості зможе забезпечити більш точний процес вимірювання та меншу похибку, а також збільшену роздільну здатність.

Проведений комплекс досліджень магніторезистивних властивостей спін-класанних структур сформованих на основі тонких плівок Co і Ru або ж Co і Cu дозволив створити температурно-стабільні чутливі елементи датчиків магнітних полів, які виконані у вигляді модифікованої структури з використанням мультишару типу  $[Ru/Co]_n$  та  $[Cu/Co]_n$  замість одного з магнітних шарів. Представлені у роботі моделі можуть слугувати для фіксації зміни величини магнітоопору в діапазоні (0,02-1) % та працювати в інтервалі магнітних полів до 500 мТл. Показано, що запропоновані структури є термічно стабільними за умови використання їх у діапазоні температур до 700 К.

**Ключові слова:** структурно-фазовий стан, електрофізичні властивості, температурний коефіцієнт опору, дифузійні процеси, магнітоопір, спін-залежне розсіювання електронів.

### Список публікацій за темою дисертації

#### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. The Structural-Phase State and Diffusion Process in Film Structures Based on Co and Ru / I.V. Cheshko, **A.M. Lohvynov**, A.I. Saltykova, S.I. Protsenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – V.10. – P.06016–1–4.

2. Flexible Thermostable Metal Spin-Valves Based on Co, Cu, Fe, Au, Ru Thin Films / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, O.P. Tkach, Yu.M. Shabelnyk, S.I. Protsenko // Springer Proceedings in Physics. International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2019). – 2020. – V.240. – P.249–260.

3. Formation of the Spin-valve Device Nanostructures Based on Co and Cu / I.V. Cheshko M.V. Kostenko, V.I. Hrebynakha, **A.M. Lohvynov**, S.I. Protsenko // J. Nano- Electron. Phys. – 2016. – V.8. – P.03041–1–4.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

4. Structural-phase state and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2016. – V. 5. – P. 01NTF22–1–3.

5. **Lohvynov A.M.** Structural Phase State of Thin Film Systems Based on Ru and Co / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2017. – V. 2. – P. 02NTF42–1–4.

6. Thermostability of Spin-valve Type Functional Elements Based on Co, Cu and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, K.S. Odnodvoretz, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2018. – V. 2. – P. 02PN31–1–3.

## 3. Праці, які додатково відображають наукові результати

7. Size effects in structural and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proceedings of the XII International conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv. – 2016. – P. 67.

8. The structure and phase composition of nanocrystalline Ru films/ **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, O.V. Kovalenko // International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials», Chernivtsi. – 2017. – P. 20.

9. Распутько Ю.В. Структура і фазовий склад нанокристалічних плівок Ru / Ю.В. Распутько, **А.М. Логвинов** // Фізика, електроніка, електротехніка, «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 97.

10. Коваленко О.В. Формування функціональних синтетичних антиферромагнітних шарів спін-клапанних структур на основі Ru та Co / О.В. Коваленко, **А.М. Логвинов** // Фізика, електроніка, електротехніка «ФЕЕ-2018». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2018. – С. 63.

11. Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin valves structures on the basis Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, A. Swic, H. Komsta, M. Opielak // XII-th international conference on ion

implantation and other applications of ions and electrons. – Kazimierz Dolny, Poland. – 2018. – P.94.

12. **Lohvynov A.M.** Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin-valve structures base on Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020». – Kharkiv. –2020. – P.113.

13. Магніторезистивні властивості синтетичних антиферомагнітних спіні клапанних структур на основі Co та Ru / **А.М. Логвинов**, О.В. Коваленко, І.В. Чешко, Проценко С.І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2018». – Львів. – 2018. – С.Д6.

14. Функціональний металевий елемент гнучкої електроніки спіні-клапанного типу: пат. 136613 Україна, МПК(2006.01) G01R 33/09 / Шабельник Ю.М., Чешко І.В., **Логвинов А.М.**, Ткач О.П., Проценко С.І.; Сумський державний університет. – № и 2019 02456 ; заявл. 13.03.2019 ; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. – 4 с.



## SUMMARY

**Lohvynov A.M.** Physical properties of film instrument structures based on Ru and Co. Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy), speciality 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2021.

PhD is devoted to the complex study of physical properties of instrument structures formed on the basis of Ru and Co thin films and interrelation of features of structural-phase state and dimensional effects in electrophysical and magnetoresistive properties of both single-layer Ru and Co films and their film systems by methods of magnetron and electron beam deposition. Additionally, the physical processes that occur during the healing of defects in single-layer films during heat treatment in the study of their electrophysical properties are explained.

In accordance with the goal and the objectives of the research, the following methods were used to obtain and study Ru and Co thin films, as well as systems and instrument structures formed on their basis: condensation in ultrahigh and high vacuum by magnetron and electron beam deposition, respectively; quartz resonator method for measuring thickness during deposition and interferometric method for additional thickness control; the method of transmission electron microscopy and electronography to study the features of the crystal structure and phase composition of thin films; study of the elemental composition by energy dispersive X-ray spectroscopy; the method of secondary ion mass spectrometry to study the elemental composition and intensity of diffusion processes; the method of atomic force microscopy to study the morphology of the surface; high-precision resistometry in the study of electrophysical and magnetoresistive properties.

To establish correspondences between the structural-phase state, dimensional effects and physical processes in film systems based on Co and Ru or Cu, comprehensive studies of electrophysical and magnetoresistive properties were conducted, taking into account production methods, condensation conditions of samples and heat treatment regimes.

It was found that to obtain single-phase thin films of HCP-Ru without traces of oxide, one of the necessary conditions is the value of the sample thickness  $d > 10$  nm and additional subsequent heat treatment up to 900 K. Under these conditions, the lattice parameters are  $a = (0.270 \pm 0.001)$  nm and  $c = (0.430 \pm 0.001)$  nm and are close to the tabular values for Ru in the massive state. Note that under conditions of sample thickness  $d = 10-100$  nm, Ru films usually have a nanodispersed structure with  $L_{av} = (5-15)$  nm. Due to the recrystallization processes that take place in the process of subsequent heat treatment up to 900 K, the structure acquires a labyrinthine shape with an average grain size of not more than 20 nm.

Using the EDX method, it was shown that the obtained single-layer Ru films have a chemical composition of 100 at. % Ru with the corresponding peaks in the spectra from the metal Ru.

Analyzing the results of studies conducted using the AFM method, it was found that the value of the surface roughness of the films Ru is a value directly proportional to the thickness of the sample. For example, this value for films with an effective thickness of 10 to 40 nm is in the range  $h = (2 - 4)$  nm, respectively. This is due to the increase in the average size of the crystallites. Further heat treatment up to 900 K encourages the growth of the parameter  $h$  to 4 and 9 nm (at thicknesses of 10 and 40 nm, respectively).

For the first time, the electrophysical properties of Ru thin films in a wide range of effective thicknesses and temperatures were studied, and the values of the activation energy of defect healing were calculated according to the Vend method and the thermal resistance coefficient  $\beta$ . It is established that the peaks on the graphs of the dependences of the spectra of the crystal lattice defects correspond to the healing energies of the defects of the vacancy type. In the case of Ru thin films, the structural defects in samples up to 100 nm thick are characterized by different values of the activation energies of healing of defects  $E_m$ , which lie in the range of (0.4–0.9) eV. This is primarily due to changes in the contribution of grain boundaries in the process of healing defects during heat treatment. It should be noted that the value of  $E_m$  is inversely proportional to the thickness of the sample  $d$ .

It is shown that the phenomenon of thermal stabilization processes in Ru films at thicknesses of 10 - 100 nm leads to an irreversible decrease in the resistivity value in comparison with the newly condensed samples by 1.58 - 2.22 times, respectively. The value of resistivity  $\rho$  is of the order of  $10^{-7}$  Ohm·m, and the temperature coefficient of resistance  $\beta \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

For the first time, the dimensional dependences  $\rho$  (d) and  $\beta$  (d) for the integral TCR of Ru films in the thickness range from 10 to 100 nm were constructed on the basis of experimental data.

Electrographic studies of Ru/Co/S films indicate that the system has a two-phase composition corresponding to HCP-Ru and HCP-Co with lattice parameters close to the tabular values ( $a$  (HCP-Ru) = 0.2686 nm and ( $a$  (HCP-Co) = 0.2514 nm). The change in the effective thickness of both the Co and Ru layers does not make significant changes in the phase composition and nature of the microstructure. As a result of heat treatment of two-layer structures up to 1000 K, the oxide phase of FCC-RuO<sub>2</sub> and FCC-Co is formed.

Analyzing the results of studies of the structural-phase state and SIMS of film systems based on Ru and Co, it was found that the formation of these structures fully preserves the individuality of each layer with lattice parameters HCP-Co and HCP-Ru under heat treatment up to 600 K. In the newly condensed state for two- and three-layer film systems based on Ru and Co, the value of the average crystallite size is 5 - 7 nm. Further heat treatment and recrystallization processes cause grain growth up to 25 - 30 nm.

According to the results of studies of the structural-phase state of multilayer film systems formed on the basis of Ru and Co under the condition  $T_a = 300 \text{ K}$ , it is shown that they have a nanodisperse homogeneous structure with indistinct contrast and an average crystallite size of about 15 nm. Under these conditions, the rings on the electrograms are relatively blurred with a weak diffuse intensity. Clear delimitation of the rings on the electrograms with increasing  $L_{av}$  fixed by  $T_a = 600 \text{ K}$ .

Studies of the electrophysical properties of three-layer systems of the type Co (20) / Ru ( $x$ ) / Co (20), where  $x = 5\text{-}20 \text{ nm}$ , showed that the resistivity is of the order of  $10^{-6}$  Ohm·m and decreases by an order of magnitude with increasing

thickness intermediate layer Ru up to 20 nm. It is established that the value of  $\beta$  is directly proportional to the thickness of the layer Ru with the order of  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

During studies of the magnetoresistive properties of structures formed on the basis of Ru and Co, it was found that the separation of two magnetic layers of Co by the Ru layer causes the appearance of indirect antiferromagnetic interaction between them. There is also a transition of the system to the ferromagnetic configuration when applying an external magnetic field. The peculiarity of three-layer samples of the Co/Ru/Co type is that under the condition of subsequent heat treatment up to 600 K, the transition to the isotropic character of MR is fixed, which is based on the realization of spin-dependent scattering of conduction electrons. In these structures, the largest values of the MR are recorded at the thickness of the intermediate layer Ru up to 10 nm. By modifying the three-layer structure by replacing one magnetic layer with a multilayer of the  $[\text{Co/Ru}]_n$  type, the obtained values of the MR value are about 0.5-0.7% under the condition of thermal annealing up to 600 K.

After analyzing the field dependences of film systems of the spin-valve type Co (5)/Cu(x)/Co(20)/S, the expediency of modification was substantiated, as in the case of Co/Ru/Co systems, using instead of one of the magnetic layers Co multilayer type  $[\text{Co/Cu}]_n$ , which led to an increase in the values of  $\text{MR} = 0.3 \div 0.5\%$  and an increase in the rate of switching from one magnetic state to another. However, a decrease in the magnetic sensitivity to the values of  $S_B = (0.1 \div 0.2) \times 10^{-2} \% / \text{mT}$  was recorded.

Based on the analysis of literature data and own results of research of magnetoresistive properties it is established that samples with different thickness of magnetic working layers with magnetic sensitivity more than 8,0% / T, it is expedient to use as detectors of magnetic fields in the range from 150 to 600 mT. A relatively low magnetic sensitivity can provide a more accurate measurement process and less error, as well as increased resolution.

A set of studies of the magnetoresistive properties of spin-valve structures formed on the basis of thin films of Co and Ru or Co and Cu allowed to create temperature-stable sensitive elements of magnetic field sensors, which are made in the form of a modified structure using a multilayer type  $[\text{Ru/Co}]_n$  and  $[\text{Cu/Co}]_n$

instead of one of the magnetic layers. The models presented in the work can be used to record the change in the value of the magnetic resistance in the range of 0.02-1% and work in the range of magnetic fields up to 500 mT. It is shown that the proposed structures are thermally stable when used in the temperature range up to 700 K.

**Keywords:** structural-phase state, electrophysical properties, temperature coefficient of resistance, diffusion processes, magnetoresistance, spin-dependent electron scattering.

### **The publication list of the applicant of PhD thesis**

#### **1. The scientific works containing the main published scientific results**

1. The Structural-Phase State and Diffusion Process in Film Structures Based on Co and Ru / I.V. Cheshko, **A.M. Lohvynov**, A.I. Saltykova, S.I. Protsenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – V.10. – P.06016–1–4.

2. Flexible Thermostable Metal Spin-Valves Based on Co, Cu, Fe, Au, Ru Thin Films / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, O.P. Tkach, Yu.M. Shabelnyk, S.I. Protsenko // Springer Proceedings in Physics. International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2019). – 2020. – V.240. – P.249–260.

3. Formation of the Spin-valve Device Nanostructures Based on Co and Cu / I.V. Cheshko M.V. Kostenko, V.I. Hrebynakha, **A.M. Lohvynov**, S.I. Protsenko // J. Nano- Electron. Phys. – 2016. – V.8. – P.03041–1–4.

#### **2. The scientific works of an approbatory character**

4. Structural-phase state and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2016. – V. 5. – P. 01NTF22–1–3.

5. **Lohvynov A.M.** Structural Phase State of Thin Film Systems Based on Ru and Co / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2017. – V. 2. – P. 02NTF42–1–4.

6. Thermostability of Spin-valve Type Functional Elements Based on Co, Cu and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, K.S. Odnodvoretz, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2018. – V. 2. – P. 02PN31–1–3.

### 3. The works that additionally contain scientific results

7. Size effects in structural and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proceedings of the XII International conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv. – 2016. – P. 67.

8. The structure and phase composition of nanocrystalline Ru films/ **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, O.V. Kovalenko // International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials», Chernivtsi. – 2017. – P. 20.

9. Rasput'ko Yu.V. Structure and phase composition of nanocrystalline films Ru / Yu.V. Rasput'ko, **A.M. Lohvynov** // Materials and Program of the Scientific and Technical Conference [Physics, electronics, electrical engineering – 2017], Sumy: SSU. – 2017. – P. 97.

10. Kovalenko O.V. Formation of functional synthetic antiferromagnetic layers of spin-valve structures based on Ru and Co / O.V. Kovalenko, **A.M. Lohvynov** // Materials and Program of the Scientific and Technical Conference [Physics, electronics, electrical engineering – 2018], Sumy: SSU – 2018. – P. 63.

11. Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin valves structures on the basis Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, A. Swic, H. Komsta, M. Opielak // XII-th international conference on ion implantation and other applications of ions and electrons. – Kazimierz Dolny, Poland. – 2018. – P.94.

12. **Lohvynov A.M.** Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin-valve structures base on Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020». – Kharkiv. –2020. – P.113.

13. Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin valve structures based on Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, O.V. Kovalenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Materials of the International Conference of Students and Young Scientists on Theoretical and Experimental Physics [«HEUREKA –2018»], Lviv. – 2018. – P.D6.

14. Functional metal element of flexible electronics spin-valve type: patent 136613 Ukraine, IPC (2006.01) G01R 33/09 / Yu.M. Shabelnyk, I.V. Cheshko, **A.M. Lohvynov**, O.P. Tkach, S.I. Protsenko; Sumy: SSU. – № u 2019 02456 ; publ. 27.08.2019, bulletin. № 16. – 4 p.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	18
<b>РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК Ru (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)</b> .....	25
1.1. Електрофізичні властивості нанорозмірних плівок Ru.....	26
1.2. Особливості формування та структурно-фазовий стан тонких плівок Ru...	30
1.3. Магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Ru.....	37
1.4 Застосування нанорозмірних плівок Ru в електроніці.....	41
Висновки до розділу 1.....	45
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	46
2.1. Обладнання і методи отримання тонких плівок металів.....	47
2.2. Методи дослідження кристалічної будови та фазового складу.....	50
2.2.1. Метод електронної мікроскопії та електронографії.....	50
2.2.2. Атомно-силова мікроскопія.....	52
2.2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.....	55
2.3. Метод вторинно-іонної мас-спектрометрії.....	57
2.4. Дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок.....	60
2.5. Магніторезистивні властивості.....	62
Висновки до розділу 2.....	67
<b>РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОШАРОВИХ ПЛІВОК Ru</b> .....	68
3.1. Структурно-фазовий стан тонких плівок Ru.....	68
3.2. Електрофізичні властивості тонких плівок Ru.....	76
3.3 Розрахунок параметрів електроперенесення.....	85
Висновки до розділу 3.....	90
<b>РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНО ФАЗОВИЙ СТАН, ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Co I Ru</b> .....	92
4.1. Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси в двошарових системах Co/Ru.....	93
4.2. Структурно-фазовий стан три- та мультишарових плівкових систем на основі Co і Ru.....	105



4.3. Електрофізичні властивості тришарових плівкових систем Co/Ru.....	112
Висновки до розділу 4.....	117

## **РОЗДІЛ 5. МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНО ТА**

### **БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ**

<b>Co I Ru.....</b>	<b>118</b>
---------------------	------------

5.1. Польові залежності магнітоопору свіжосконденсованих плівкових систем.....	118
5.1.1. Польові залежності магнітоопору свіжосконденсованих плівок Co та Co/Co.....	118
5.1.2. Польові залежності магнітоопору свіжо сконденсованих три- та мультишарових плівкових систем на основі Co та Ru .....	120
5.2 Вплив умов термообробки на польові залежності магнітоопору та його величину одношарових плівок Co та плівкових систем на його основі.....	127
5.3. Магніторезистивні властивості багатошарових спін-кляпанних структур на основі плівок Co і Cu.....	136
5.3.1. Псевдо спін-вентильні структури на основі Co і Cu.....	137
5.3.2. Приладові наноструктури спін-кляпанного типу на основі мультишарів Co/Cu.....	138
Висновки до розділу 5.....	144
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>146</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>149</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>168</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Стрімкий розвиток елементної бази спінтроники у наш час реалізується за рахунок поєднання різних технологій створення металевих наноструктур функціональної електроніки. Зокрема формування металевих функціональних наносистем у вигляді багат шарової або модифікованої мультишарової плівкової системи спін-клапанного типу за схемою псевдо спін-клапану «магнітний шар (мультишар) / немагнітний прошарок / магнітний шар (мультишар)» дає можливість створити нанорозмірні елементи магнітної пам'яті, комірки оперативної магніторезистивної пам'яті, спінові транзистори, гнучкі структури електронної техніки та надчутливі датчики низьких магнітних полів. Забезпечення надійної роботи таких приладових структур можливе за умови чіткого розуміння особливостей кристалічної структури, фазового складу, дифузійних процесів, електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівок, на основі яких створені вищезгадані системи. Необхідною умовою при прогнозуванні стабільності роботи функціональних приладових структур є встановлення оптимальних умов одержання синтетичних антиферромагнітних шарів (САФ) та режимів термообробки, які суттєво впливають на електрофізичні та магніторезистивні властивості спін-клапанів.

Особливий науковий інтерес викликає застосування мультишарів типу  $[\text{Ru}/\text{Co}]_n$  або  $[\text{Cu}/\text{Co}]_n$ , оскільки в них фіксуються максимальні величини магнітоопору (МО) серед металевих наноструктур. Стабільність робочих характеристик даних приладових структур спостерігається за товщини окремих шарів в межах (2-3) нм. В сучасному приладобудуванні одним із можливих варіантів формування плівкових структур, які мають стабільні магніторезистивні характеристики є псевдо-спін-клапани, які в своєму складі містять лише два магнітні шари різної коерцитивності розділені немагнітним прошарком Ru або Cu.

Отже, наведена вище інформація вказує на доцільність комплексного дослідження особливостей кристалічної структури, фазового складу, розмірної

та температурної залежностей електрофізичних, магніторезистивних властивостей функціональних плівкових приладових систем на основі магнітної складової Co та немагнітної Ru або Cu.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету в рамках держбюджетної теми: «Термостабільні металеві спін-клапани для реалізації спінових каналів в компонентах гнучкої сенсорної електроніки» (2017–2020 рр.) № 0117U003925; «Вплив фізичних процесів на властивості спін-вентильних структур на основі плівок Fe, Co та Ag, Au, Cu і магнітних наночастинок» (2016–2018 рр.) № 0116U002623.

Дисертант брав участь у виконанні НДР як виконавець наукових досліджень та під час підготовки проміжних і заключних звітів.

**Мета і задачі досліджень.** Основною метою даної роботи є комплексне дослідження фізичних властивостей плівкових приладових структур на основі металів VIII групи (зокрема Co, Ru або Cu) з встановленням особливостей їх структурно-фазового стану, дифузійних процесів, електрофізичних та магніторезистивних властивостей. Виходячи з поставленої мети необхідно вирішити наступні наукові задачі:

- освоїти методику формування безоксидних тонких плівок ГЦП-Co і ГЦП-Ru з використанням електронно-променевого методу конденсації та дослідити вплив умов осадження на структурні особливості отриманих зразків;
- дослідити особливості структурно-фазового стану та морфологію поверхні одношарових зразків Ru та багатшарових структур на основі Co і Ru в широкому інтервалі ефективних товщин та температур відпалювання;
- установити наявність можливого протікання дифузійних процесів на межі поділу шарів Co і Ru методом вторинної іонної мас-спектрометрії;
- експериментально дослідити температурну залежність питомого опору і термічного коефіцієнту опору (ТКО) для одношарових плівок Ru з розрахунком енергій активації заліковування дефектів згідно теорії Венда, плівок Co та тришарових плівкових систем типу Co/Ru/Co;

- провести дослідження магніторезистивних властивостей багатошарових та мультишарових плівкових систем на основі Co і Ru з розрахунком робочих характеристик сформованих приладових структур (чутливість, робочий діапазон магнітних полів, коерцитивна сила, величина MO) у широкому діапазоні температур та ефективних товщин та порівняти їх з результатами досліджень існуючих структур на основі Co і Cu;

- проаналізувати можливість застосування структур на основі плівок Co і Ru(Cu) при формуванні термостабільних функціональних елементів спін-кляпанних структур, датчиків магнітного поля, елементів (сенсорів) в галузях електронної техніки.

**Об'єкт дослідження** — процеси фазоутворення та вплив температури відпалювання, магнітного поля та умов конденсації на електрофізичні, магніторезистивні властивості та дифузійні процеси в багатошарових плівкових системах на основі Co і Ru (Cu), які є придатними для формування приладових структур прикладної електроніки.

**Предмет дослідження** — структурно-фазовий стан, дифузійні процеси, електрофізичні та магніторезистивні властивості одно та багатошарових плівкових систем і приладових плівкових структур спін-кляпанного типу на основі Co, Ru або Cu.

**Методи дослідження:** експериментальні методи отримання (електронно-променево та магнетронне вакуумне осадження металів) та дослідження тонкоплівкових зразків (просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ) та електронографія, атомно-силова мікроскопія (АСМ), енергодисперсійний мікроаналіз (ЕДА), метод вторинно-іонної маспектрометрії (ВІМС), високоточна резистометрія для вимірювання магнітоопору та температурного коефіцієнту опору зразків із використанням двоточкової схеми, магніторезистивні вимірювання при поздовжній, перпендикулярній і поперечній геометріях); теоретичні методи обробки та аналізу отриманих експериментальних результатів (розрахунки за методою Венда, макроскопічною моделлю електрофізичних властивостей тонких плівок, розрахунки ефективних коефіцієнтів дифузії атомів).

**Наукова новизна отриманих результатів.** Дослідження кристалічної структури, фазового складу, електрофізичних та магніторезистивних властивостей одношарових плівок Ru/П, дво- та багатшарових плівкових систем на основі Ru та Co і мультишарів  $[Ru/Co]_n/П$  ( $n$  – кількість повторів фрагментів мультишару) у поєднанні з аналізом особливостей фізичних властивостей приладових плівкових систем спін-клапанного типу на їх основі дозволило одержати наступні результати:

1. Вперше на основі експериментальних даних отримані розмірні залежності значень питомого опору  $\rho(d)$  та термічного коефіцієнта опору  $\beta(d)$  при кімнатній температурі для одношарових плівок Ru з товщинами до 100 нм (з розрахунком параметрів електроперенесення з використанням лінеаризованої моделі та ізотропного розсіювання) та тришарових плівок Co(20 нм)/Ru( $x$ )/Co(20 нм), де  $x$  змінюється від 0 до 20 нм.

2. Вперше за результатами експериментальних досліджень електрофізичних властивостей тонких плівок Ru в широкому інтервалі ефективних товщин (10-100) нм і температур (300-700) К та проведених розрахунків енергій активації заліковування дефектів  $E$  згідно методики Венда показано, що на графіках залежностей спектрів дефектів кристалічної ґратки спостерігаються характерні максимуми, що відповідають енергіям заліковування дефектів вакансійного типу, а значення  $E$  лежить в межах від 0,4 до 0,9 еВ і є величиною обернено пропорційною товщині зразка.

3. Вперше встановлені особливості структурно-фазового стану і протікання дифузійних процесів на межі поділу окремих шарів у двошарових плівкових системах на основі Ru і Co та проаналізоване питання термічної стабільності інтерфейсів у них. Показано, що процеси дифузії атомів на інтерфейсі Ru/Co у цих плівках за температур до 700 К є незначними навіть під впливом іонної стимуляції при дослідженні методом ВІМС. Розраховані значення коефіцієнтів дифузії показують, що більш інтенсивною є термічна дифузія атомів Co в шар Ru ( $0,8-1,1 \cdot 10^{19} \text{ м}^2 / \text{с}$ ) ніж атомів Ru в шар Co ( $0,1 \cdot 10^{19} \text{ м}^2 / \text{с}$ ).

4. Показана доцільність застосування тонких шарів Ru як немагнітного прошарку для розділення магнітних шарів Co для досягнення більш вираженого магніторезистивного ефекту при кімнатній температурі вимірювання на прикладі тришарової системи Co(20)/Ru/Co(20)/П при зміні товщини прошарку з Ru від 0 (штучна межа між шарами Co) до 20 нм.

5. Набула подальшого розвитку концепція розширення принципів формування приладових наносистем на основі тонких металевих плівок. За результатами комплексних досліджень магніторезистивних властивостей структур спін-клапанного типу та їх фрагментів на основі Co і Ru та Cu було запропоновано методику формування чутливих елементів датчиків магнітного поля у вигляді плівкової багатошарової системи з використанням мультишару типу  $[Ru/Co]_n$  та  $[Cu/Co]_n$ . Доведено, що запропоновані моделі можуть працювати в інтервалі магнітних полів до 500 мТл та фіксувати зміну величини магнітоопору в діапазоні (0,02-1) % і є термічно стабільними за температур до 700 К.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані у ході виконання дисертаційної роботи наукові результати, можуть застосовуватися при розробці нової та вдосконалення існуючої елементної бази функціональних елементів сенсорної електроніки, робота яких базується на зміні опору металевій наноструктурі під впливом зовнішнього магнітного поля за рахунок наявності спін-залежного розсіювання електронів. Розроблена багатофункціональна структура може бути використана для потреб гнучкої електроніки при створенні спінових діодів та транзисторів, спінових ізоляторів, комірок оперативної магніторезистивної пам'яті, чутливих елементів сенсорів магнітного поля тощо.

Результати проведених досліджень були використані при розробці патенту на корисну модель №136613 «Функціональний металевий елемент гнучкої електроніки спін-клапанного типу», що виконаний у вигляді паралелепіпеда із багатошарової металеві плівки з магнітних і немагнітних металів. Запропонована нова структура функціонального металевого

багатошарового плівкового елемента представляє собою наносистему спіно-кляпанного типу у поєднанні з мультишаром типу [Cu/Co]<sub>n</sub>.

Одне із фундаментальних значень отриманих результатів полягає у подальшому розвитку уявлень про процеси фазоутворення, магніторезистивні та електрофізичні властивості нанорозмірних чутливих елементів сформованих у вигляді спіно-кляпанних структур на основі металів Co і Ru або Cu .

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному пошуку і аналізі літературних джерел, проведенні наукових досліджень. Автор особисто отримував зразки, проводив дослідження їх електрофізичних, магніторезистивних, структурно-фазових та дифузійних властивостей, здійснював обробку й аналіз отриманих результатів. Постановку задач досліджень, обговорення та узагальнення результатів зроблено разом із науковим керівником к. ф.-м. н., доц. Чешко І.В.. Часткове отримання зразків та їх дослідження методом ЕДА були проведені к. ф.-м. н. Воробйовим С.І. в Університеті Павла Йозефа Шафарика (м. Кошице) в рамках проектів VEGA No.1/0204/18 та SK-BY-RD-19-0008. Дослідження зразків методом ВІМС були проведені к. ф.-м. н., доц. Салтиковою А.І. в СПДУ ім. А.С. Макаренка. В обговоренні результатів досліджень брали участь д. ф.-м. н., проф. Проценко С.І., д. ф.-м. н., доц. Шкурдода Ю.О. та к. ф.-м. н., доц. Пазуха І.М.. Автором особисто підготовлено текст статті [8,114,115] та тез доповідей [88,89,116,141-143,90], окремі розділи статей [117, 163] та розділу монографії [164]. Основні наукові результати доповідались особисто автором на наукових семінарах і конференціях. Усі наукові положення й висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: науково-технічних конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, 2016–2019 рр.); 8-й міжнародній науково-практичній конференції «Electronics and Information Technologies» (м. Львів, 2016 р.); XII міжнародній конференції «Electronics and Applied Physics» (м. Київ, 2016 р.); міжнародній науково-практичній конференції «NANO-2017» (м. Чернівці, 2017 р.); міжнародній

конференції студентів і молодих науковців із теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (м. Львів, 2018 рр.); міжнародних конференціях «Nanomaterials: Applications and Properties» (м. Львів, смт. Затока, 2016-2018 рр., 2020 р.); XII міжнародній конференції «ION Implantation and other Applications of ions and Electrons» (м. Казімеж-Дольний, Польща, 2018 р.); міжнародній конференції «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020» (м. Харків, 2020 р.).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані у 14 працях (6 у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus), серед яких 2 статті у фахових виданнях України, 1 розділ колективної монографії, 3 статті у матеріалах конференцій, 1 патент України на корисну модель і 7 тез доповідей.

**Структура і зміст роботи.** Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 174 найменувань на 19 сторінках. Дисертацію викладено на 169 сторінках, із них 127 сторінок основного тексту; робота містить 65 рисунки і 12 таблиць, зокрема 51 рисунків і 4 таблиці на 35 окремих аркушах.



## РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВОК Ru (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

На сучасному етапі розвитку елементної бази спінтроніки існує ряд не вирішених питань як наукового, так і технічного характеру, які пов'язані з термічною, механічною, магнітною та часовою стабільністю приладових плівкових структур з наноструктурованих матеріалів. Шляхи вирішення цих проблем можуть бути різними: пошук нових плівкових наноматеріалів, в яких поєднуються можливість реалізації спін-залежного розсіювання та механічна і термічна стабільність; модифікація вже відомих плівкових структур, в яких можлива реалізація ефектів гігантського (ГМО), анізотропного (АМО) або тунельного магнітоопору (ТМО). Так, наприклад, вже сьогодні замість антиферомагнітних матеріалів використовуються т.зв. синтетичні антиферомагнетики, що представляють собою структуру з двох феромагнітних шарів, розділених тонким немагнітним прошарком. Зазвичай, як матеріал прошарку використовується Ru.

Надзвичайна рідкість Ru і важкість отримання бездомішкових зразків не дозволяли широко застосовувати плівки Ru для технічних цілей і тому вивчення його фізичних властивостей та дослідження сплавів на його основі велося дуже обмежено і носило загалом непланомірний характер. Однак, незважаючи на те, що систематичне дослідження властивостей тонких плівок Ru почалося порівняно недавно [1-3], даний метал вже активно використовувався металофізиками, наприклад, для підвищення міцності сплавів. Нанорозмірні плівки на основі Ru характеризуються високою стабільністю контактної опору та значною механічною твердістю, тому вони можуть бути як захисного покриття [3-6]. Цей досвід застосування Ru став у нагоді при створенні стійких функціональних приладових структур спінтроніки в поєднанні з металами VIII групи (Co, Cu, Au, Fe тощо) [7].

У електронному приладобудуванні, поряд із завданням створення нових сплавів з особливими властивостями, ставиться завдання заміни дефіцитних Pt, Rh, Ir та їх сплавів на більш доступні матеріали. Авторами робіт [7-11]

запропоновані способи вирішення даної проблеми шляхом використання плівок Cu, Au, Ru та ін.

Автори робіт [7-8] стверджують, що тонкоплівкові системи сформовані на основі Co і Ru мають стабільні магнітні властивості і можуть бути використані при виготовленні функціональних структур спінтроники, зокрема, в основі функціональних синтетичних антиферромагнітних шарів (САФ) у структурах спін-клапанів. Це значно спрощує технологію виготовлення металевих спін-клапанів для сучасної гнучкої та функціональної електроніки. Зауважимо, що для успішного застосування таких структур при виготовленні, наприклад, спінового транзистора чи магнітної пам'яті, необхідно досконало дослідити їх структурний та фазовий стан, особливості протікання дифузійних процесів на межі поділу магнітний/немагнітний шар дво- та багатошарових плівкових систем сформованих на основі Ru і Co. Чітке розуміння особливостей процесів переносу заряду у широкому діапазоні товщини та робочих температур у спін-клапанних структурах дозволить збільшити їх чутливість та стабільність робочих характеристик. При цьому актуальним залишається питання щодо встановлення оптимальних умов одержання функціональних шарів при формуванні елементної бази спінтроники та гнучкої електроніки багатошарових плівкових систем залежно від товщини магнітних і немагнітних шарів та режимів термообробки. Саме це й спричиняє дослідження в першу чергу тонких плівок Ru [9-14], оскільки їхні властивості були вивчені епізодично.

### **1.1 Електрофізичні властивості нанорозмірних плівок Ru**

Більшість тугоплавких металів, як правило, мають високий питомий опір ( $\rho$ ). У міру заповнення електронами у них  $d$ -оболонки, електричний опір закономірно зменшується. Серед перехідних металів платиноїди (Pd, Pt, Ru та ін.) мають найменше значення питомого опору ( $\rho$ ). Зміна величини питомого опору в залежності від положення металів в періодичній системі пояснюється їх електронною будовою. Участь  $d$ -зони в провідності перехідних металів не тільки збільшує число носіїв струму, а й призводить до появи нового механізму розсіювання:

*s-d*-розсіювання, яке зумовлене міжзонними переходами електронів провідності. У перехідних металів цей фактор відіграє першочергову роль. З ростом номера елемента в періодичній системі відбувається заповнення *d*-зони та зменшення ймовірності *s-d*-переходів.

Оскільки питомий опір відноситься до базових параметрів, що визначає фізичні властивості нанорозмірних плівкових структур, то велика увага дослідників [15-18] приділяється дослідженню електрофізичних властивостей у поєднанні з дослідженням їх структурних особливостей за різних умов формування (метод отримання, температура підкладки  $T_{\text{п}}$ , швидкість конденсації тощо).

Тонкі плівки Ru не є виключенням. Питомий опір металу Ru сильно залежить від його чистоти. Удосконалення вже існуючих методів отримання тонких плівок Ru дає можливість підвищити чистоту технічного металу і, як наслідок, зменшити величину питомого опору. Значення  $\rho$  для масивного зразка Ru, згідно роботи [18], дорівнює  $7,42 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. Зразок, що має чистоту 99,99% і густину  $11,556 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> має  $\rho = 7,1571 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, а питомий опір зразка отриманого методом дугової плавки –  $7,4 \cdot 10^{-8}$  Ом·м. З підвищенням температури опір монотонно зростає. На основі даних робіт [18-22] був побудований графік залежності питомого опору плівок Ru осаджених на підкладку SiO<sub>2</sub>/Si при  $T_{\text{п}} = 293, 573$  і  $973$  К від температури відпалювання  $T_{\text{в}}$  (рис. 1.1). Аналізуючи дану залежність слід зазначити, що при осадженні за  $T_{\text{п}} = 293$  К питомий опір плівки Ru монотонно зменшується з ростом температури відпалювання до  $673$  К. Величина  $\rho$  залишається майже незмінною у процесі термообробки і складає  $1,26 \cdot 10^{-7}$  Ом·м за умови конденсації при  $T_{\text{п}} = 700$  К.

Вцілому ж, слід зазначити, що істотне зменшення питомого опору (на декілька порядків) спричинене збільшенням температури підкладки в діапазоні від  $573$  К до  $973$  К. Зокрема  $\rho$  плівки, осадженої за  $T_{\text{п}} = 973$  К виявляється на тому ж рівні, як і у масивного зразка [18]. Також звертає на

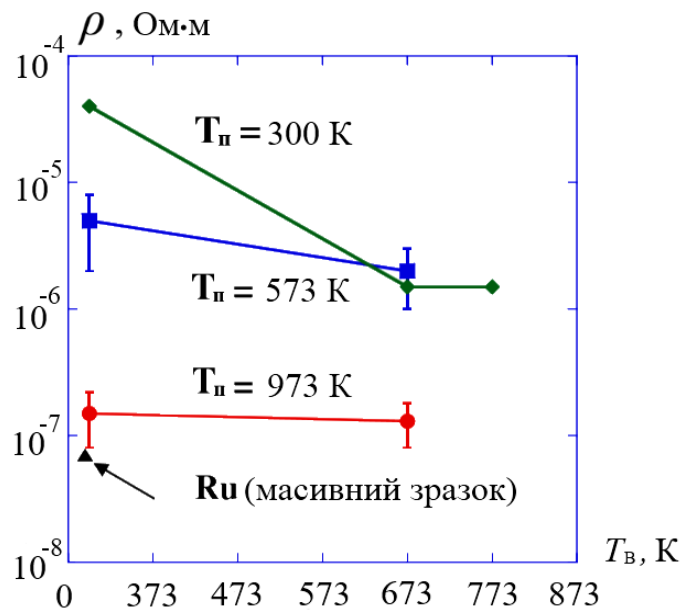


Рис. 1.1. Залежність значень питомого опору плівок Ru осаджених на підкладку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при різних  $T_{\text{п}}$  від температури відпалювання  $T_{\text{в}}$ . На основі даних із робіт [18-22]

себе увагу, майже відсутня залежність величини питомого опору плівок Ru від температури відпалювання, за умови осадження на підігріту до 973 K підкладку. Отже, процес термообробки після осадження плівок на гарячі підкладки ( $T_{\text{п}}$  близько 900 K) не є необхідною умовою для стабілізації зразків.

Досить часто при аналізі електрофізичних властивостей тонких плівок використовують поняття питомої електропровідності  $\sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Дана величина, враховуючи обернено пропорційну її залежність до величини питомого опору, дорівнює 14,56; 13,48 та  $10,80 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при температурах 273, 300 та 373 K відповідно. Температурну стабільність питомого визначає його температурний коефіцієнт, який для тонких плівок рутенію становить  $\beta = 4,58 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

У роботі [8] було показано, що процеси електроперенесення у надтонких плівках Ru мають свої особливості. Було встановлено, що плівки Ru, ефективна товщина яких  $d < 30$  нм мають дрібнодисперсну структуру з межами зерен не більше 3 нм мають специфічні параметри електроперенесення: малу середню довжину вільного пробігу носіїв заряду  $\lambda$ , високе значення коефіцієнту відбиття  $R$  та мале значення коефіцієнту проходження  $r$  носіїв заряду меж зерен. Саме

цим можна пояснити значне відхилення експериментальних значень питомого опору та температурного коефіцієнта опору ( $\rho = 2,3 \cdot 10^{-6}$  Ом·м,  $\beta = 4 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>) від табличних для масивних зразків ( $\rho_0 = 7,1 \cdot 10^{-7}$  Ом·м;  $\beta_0 = 4,58 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> [16]) для плівок, отриманих на підкладці з температурою 300 К, у даному діапазоні товщин як в наших дослідженнях, так і у інших авторів. Так у роботі [12] було показано, що отримані хімічним методом при кімнатній температурі плівки Ru мають питомий опір  $\rho = 2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, але при підвищенні температури підкладки до 800 К його величина зменшується до  $4 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Аналогічний результат був отриманий авторами роботи [15]. Згідно [15] питомий опір тонкоплівкових зразків на підкладці з SiO<sub>2</sub> при 300 К має величину  $\rho = 5 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, але при підвищенні температури підкладки до 700 К зменшується до  $2 \cdot 10^{-7}$  Ом·м.

До підвищення величини  $\rho$  може призводити наявність надлишкового вмісту кисню у робочій камері вакуумної системи, що може призвести до формування домішкової оксидної фази у складі плівок Ru і як наслідок до зростання  $\rho$ . Тому слід чітко дотримуватися чистоти технологічного процесу формування зразків.

У результаті експериментального дослідження електрофізичних властивостей одношарових тонких плівок у роботі [8] показано, що отриманню безоксидних зразків з полікристалічною структурою та питомим опором  $\rho = (2 - 4) \cdot 10^{-6}$  Ом·м сприяє підігрів підкладки до  $T_{\text{п}} = 600$  К та подальше термовідпалювання до  $T_{\text{в}} = 900$  К зразка товщиною  $d \geq 40$  нм отриманого електронно-променевим методом.

Авторами робіт [23-25] після конденсації провідної плівки за температури 413 К значення питомого опору  $\rho$  склало близько  $4,6 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Проте зі збільшенням температури підкладки у процесі осадження до 458 К питомий опір зразка значно зменшується, і складає  $4,7 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. При збільшенні температури підкладки у процесі осадження до 500 К, питомий опір спостерігається подальше зниження  $\rho$  на порядок (до  $2 \cdot 10^{-7}$  Ом·м). Подальше збільшення  $T_{\text{п}}$  у процесі конденсації зниження величини  $\rho$  плівки поступово сповільнюється досягаючи мінімального значення  $1,4 \cdot 10^{-7}$  Ом·м при  $T_{\text{п}} = 583$  К.

## 1.2 Особливості формування та структурно-фазовий стан тонких плівок Ru

Питомий опір плівки монотонно зменшується зі збільшенням температури підкладки у процесі осадження, що тісно пов'язано з процесами формування кристалічної структури та густиною отриманих плівок [17-18].

Сучасні тенденції розвитку науки і техніки супроводжуються безперервним зменшенням розмірів пристроїв, і, як наслідок, накладає обмеження на технології виробництва. Перспективним методом у даному випадку для формування надтонких шарів Ru з однорідною по всій поверхні структурою є атомарне осадження. На рисунку 1.2 представлено мікроструктури плівок Ru термічно осаджених на підкладку SiO<sub>2</sub> в залежності від числа циклів осадження атомних шарів [15]. Після 3 циклів атомного осадження фіксуються острівці з щільністю  $9,66 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Максимальна щільність острівців  $1,43 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  була отримана авторами роботи [15] після 5 циклів атомарного осадження. Повністю однорідні плівки Ru були сформовані тільки після 40 циклів атомного осадження, що відповідає номінальній товщині близько 4 нм. Важливим при цьому залишається питання стосовно температури підкладки.

На рисунку 1.3 представлені результати рентгенографічних досліджень тонких плівок Ru, які були осаджені при різних температурах підкладки. Результати рентгенографічних досліджень зразків, осаджених при температурі 458 K, мають вузькі піки великої інтенсивності, що відповідають кутам  $2\theta = 42^\circ, 44^\circ, 69^\circ$ , представлені на рисунку 1.4. Характер рентгенограм свідчить про те, що осаджений при температурі 458 K шар Ru має нанорозмірну структуру. При збільшенні температури підкладки до 498 K були виявлені п'ять піків від гексагональної щільнопакованої (ГЩП) кубічної решітки. При цьому піків від оксиду RuO<sub>2</sub> не спостерігається. Інтенсивність піків збільшується з підвищенням температури осадження до 543 K, що вказує на кристалічність фази ГЩП-Ru, яка є більш впорядкованою за рахунок підвищення  $T_n$  від 498 до

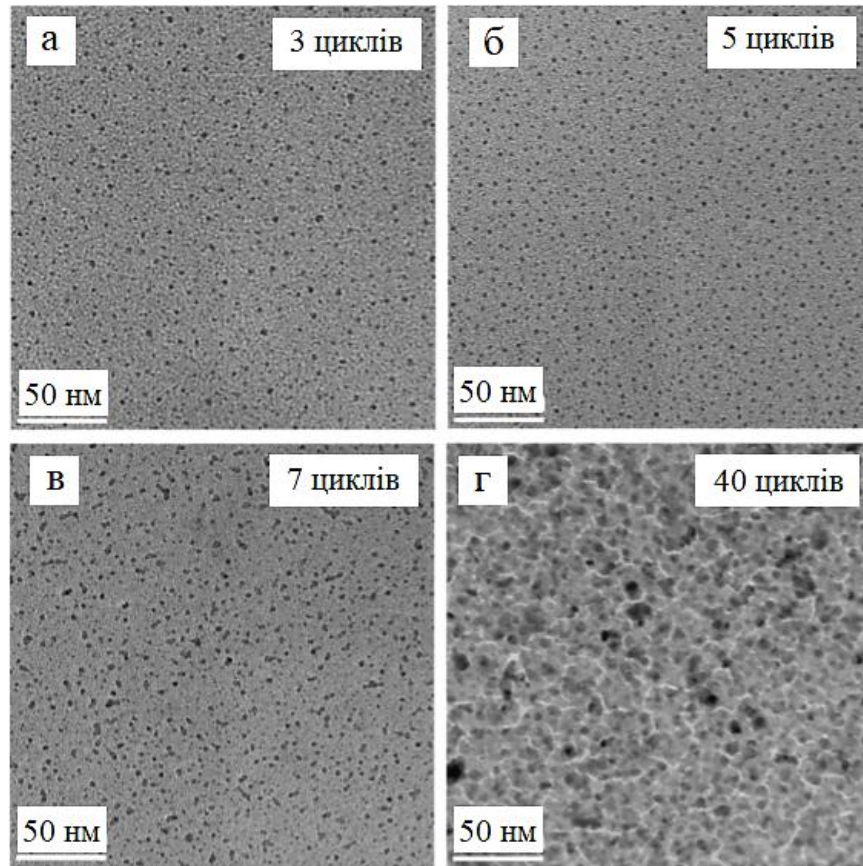


Рис. 1.2. Мікроструктура плівок Ru / SiO<sub>2</sub> / Si після 3 (а), 5 (б), 7 (в), і 40 (г) циклів осадження атомних шарів при температурі 500 К [15]

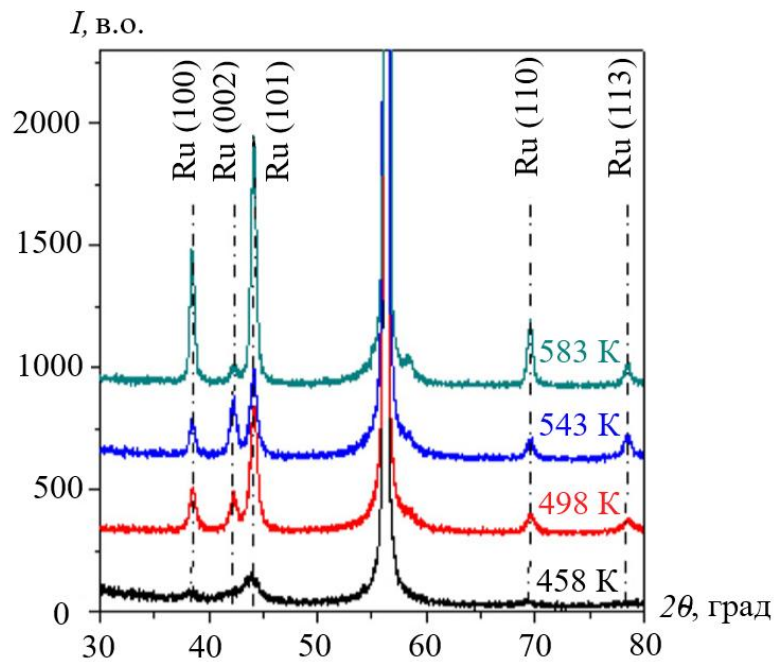


Рис. 1.3. Результати рентгенографічних досліджень осаджених атомних шарів Ru в залежності від температури конденсації. Адаптовано з роботи [15]

543 К. При збільшенні температури підкладки до 583 К, інтенсивність піків додатково збільшується, що говорить про збільшення ступеня кристалічності.

Додатковий аналіз структури сформованих зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 1.4) свідчить про те, що осаджені за температури 458 К (рис. 1.4 (а)) плівки мають відносно нещільно упаковану пористу мікроструктуру з розміром зерен близько 7 нм. Результати дифракційних досліджень даного зразка підтвердили, що плівка має ГЦП структуру. На мікроснімках від зразків осаджених при температурі 498 К (рис. 1.4 (б)) слід відмітити відсутність пор і каналів між зернами на відміну від зразка сформованого при  $T_{\text{п}} = 458$  К, а також незначне зростання середнього розміру

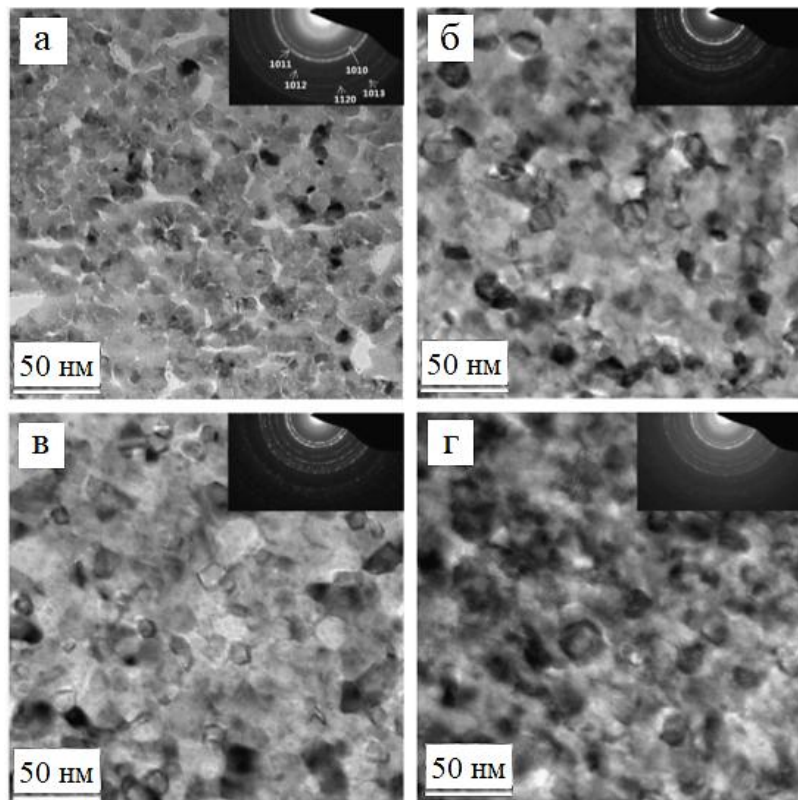


Рис. 1.4. Мікроснімки кристалічної структури плівок Ru за температур осадження 458 К (а), 498 К (б), 543 К (в) і 583 К (г) К. На вставках зображені дифрактограми відповідних зразків. На основі даних робіт [15, 26-27]

зерен. Подальше збільшення  $T_{\text{п}}$  не вносить суттєвих змін у кристалічну структуру зразків. Вона залишається нанорозмірною з середнім розміром кристалітів до 10 нм (рис. 1.4 (в,г)).



Виходячи з вищесказаного можна стверджувати, що збільшення  $T_n$  спричиняє поступове збільшення середнього розміру зерен атомно-осаджених шарів Ru до 13 нм при  $T_n = 543$  К та до 15 нм при  $T_n = 583$  К.

На рисунку 1.5 наведена залежність густини ( $D$ ) атомно-осаджених шарів Ru від температури підкладки за даними різних авторів [15, 28-31]. Отже, густина плівки сконденсованої за 458 К становить  $11,1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> та збільшується при зростанні  $T_n$ . Найбільше значення густини ( $12 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), яке є близьким до густини масивних зразків Ru ( $12,45 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) можна отримати при температурі 583 К. Дані результати узгоджуються з даними мікроскопічних досліджень, представлених на рисунку 1.4 та з даними роботи [32].

Таким чином, на основі представлених даних можна зробити висновок, що метод осадження моноатомних шарів є ефективним способом формування суцільних плівок Ru, товщиною до 5 нм. Даний факт є вкрай важливим при виготовленні елементної бази спінтроніки, геометричні розміри якої знаходяться у нанометровому діапазоні.

У роботі [18] було показано, як впливають умови формування зразків

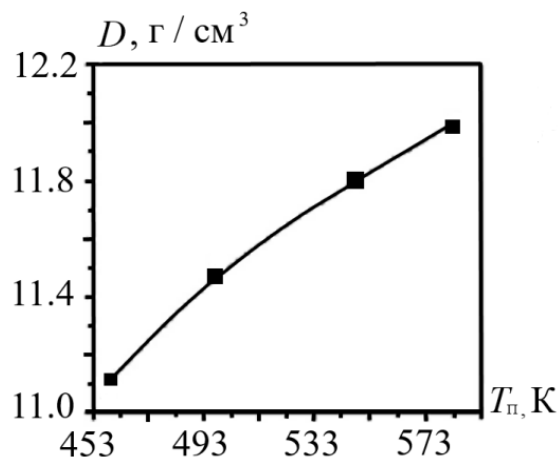


Рис. 1.5. Залежність густини атомно-осаджених шарів Ru від  $T_n$ . На основі даних авторів робіт [15, 28]

на їх структуру при використанні методу магнетронного розпилення. У даному випадку тонкі плівки Ru ( $d = 30$  нм) були осаджені на підкладку SiO<sub>2</sub>/Si з площею 10 мм<sup>2</sup> за тиску в робочій камері близько  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Па. Температура підкладки при цьому варіювалася від 293 до 973 К. Після

завершення процесу формування зразків, була проведена їх часова стабілізація (близько 8 год. у вакуумі  $10^{-5}$  Па) з подальшим термовідпалюванням в атмосфері водню в інтервалі температур 573-973 К протягом 30 хв. Отримані зображення морфології поверхні скануючим електронним мікроскопом зразка Ru/SiO<sub>2</sub>/Si представлені на рисунку 1.6. Проаналізувавши характер мікрознімків можна зробити висновок, що підвищення температури відпалювання до 973 К сприяє інтенсивне заліковування дефектів утворених на межах зерен.

Великий вміст дефектів кристалічної будови у плівках Ru спостерігається і на стадії, яка представлена на рисунку 1.6 (в). Поверхня плівки Ru стає однорідною при підвищенні температури відпалювання з 673 К до 973 К. Проте, як показано на рисунку 1.6 (б), поверхня плівки Ru не є цілком гладкою і однорідною навіть після термічного відпалювання до 973 К (за умови конденсації при кімнатній температурі 293 К).

На рисунку 1.7 зображено загальну площу дефектів у тонких плівках Ru в залежності від температури відпалювання при  $T_{\text{п}} = 293$  К. Видно, що середній розмір зерен у плівках збільшується зі збільшенням температури підкладки від 673 К до 973 К. При цьому слід відмітити, що загальний вміст дефектів у плівках Ru при  $T_{\text{в}} = 973$  К складає близько 15%.

Графік залежності, представлений на рисунку 1.8, показує зміну вмісту щільних зон (області між межами зерен) в залежності від температури підкладки ( $T_{\text{п}} = (293-973)$  К). На позиціях (а,б,в) представлено відповідні зображення мікрознімків плівок Ru осаджених при 573 К, 773 К і 973 К, які в подальшому відпалюються до  $T_{\text{в}} = 673$  К. Аналізуючи знімки можна відмітити наявність світлих і темних ділянок у структурі зразків. Останні представляють собою межі зерен. Виходячи з результатів дослідження зображення було встановлено, що концентрація дефектів у зразках зменшується зі збільшенням температури підкладки до 973 К і прямує до 0% при температурі підкладки вище 973 К. Це пояснюється збільшенням енергії дифузії атомів на поверхні підкладки SiO<sub>2</sub> за рахунок більш високої температури підкладки.

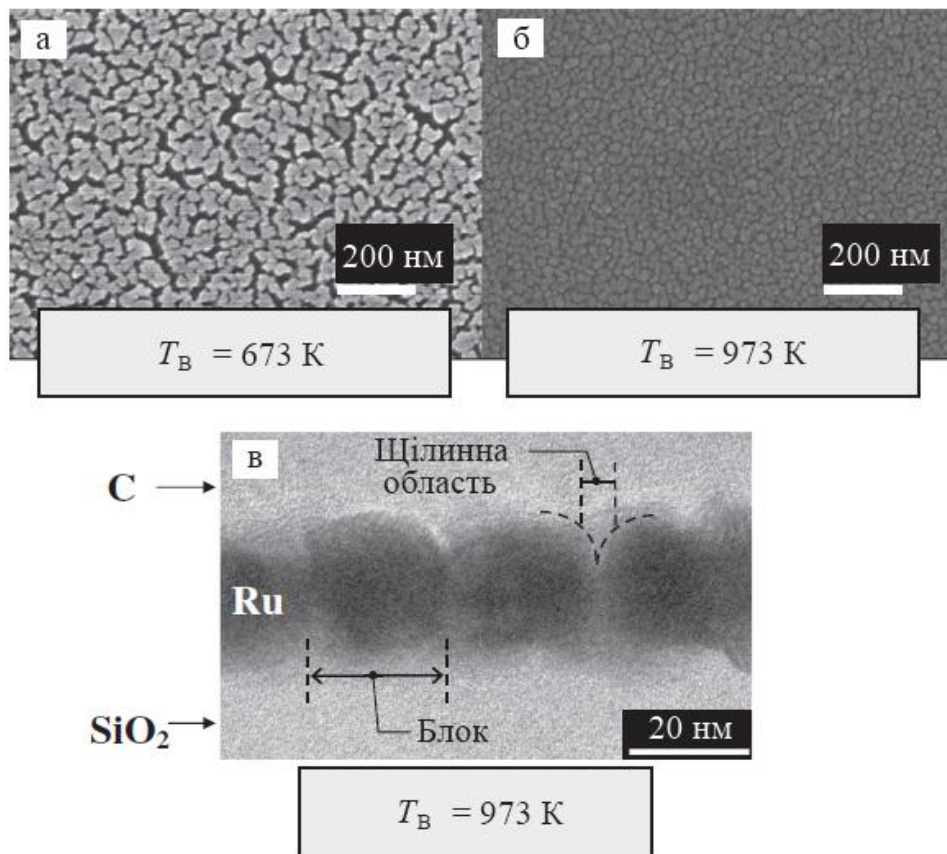


Рис. 1.6. Поверхня плівок Ru/SiO<sub>2</sub>/Si, осаджених при  $T_{\text{п}} = 293$  К, після відпалювання до  $T_{\text{в}} = 673$  К (а) та  $T_{\text{в}} = 973$  К (б). Поперечний переріз (в) плівки Ru/SiO<sub>2</sub>/Si осадженої при  $T_{\text{п}} = 293$  К та термовідпаленої до  $T_{\text{в}} = 973$  К. На основі даних роботи [18]

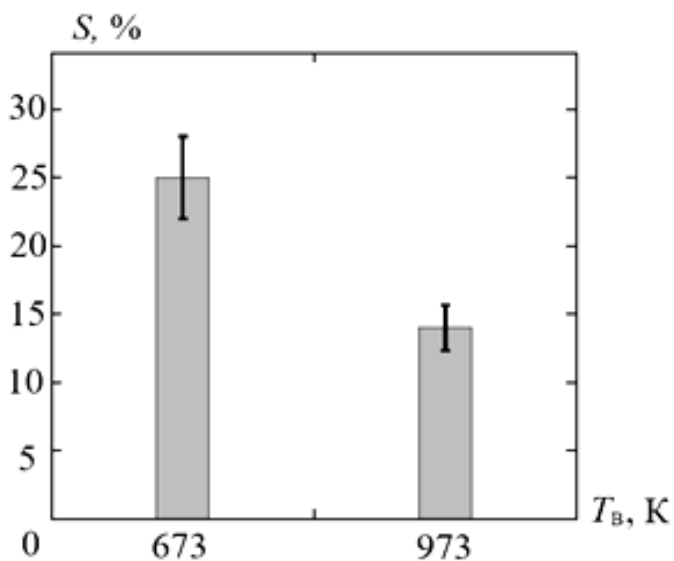


Рис. 1.7. Залежність загальної площі дефектів на межах зерен плівок Ru/SiO<sub>2</sub>/Si від температури відпалювання в атмосфері водню ( $T_{\text{п}} = 293$  К). На основі даних роботи [18]

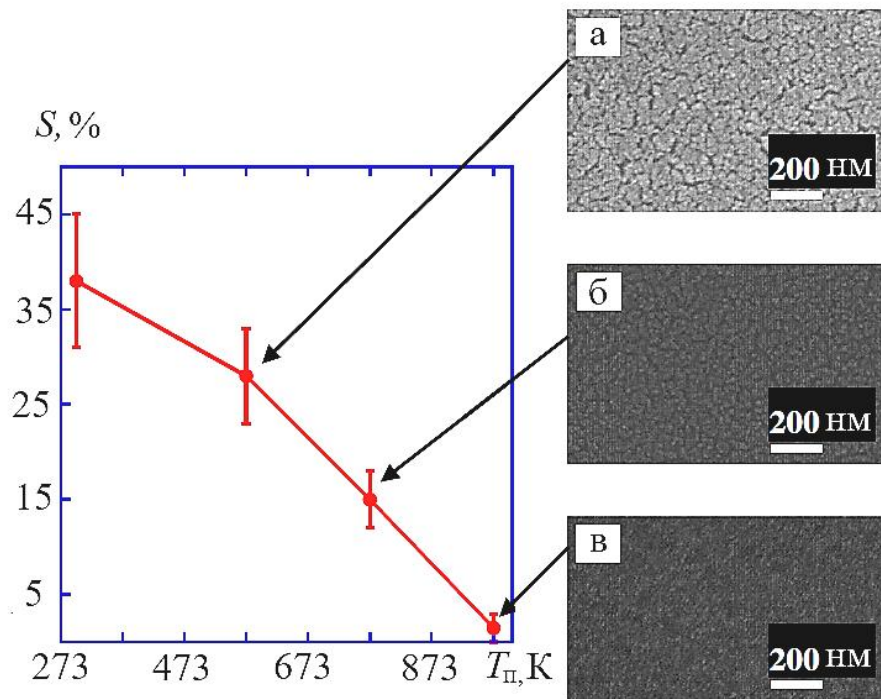


Рис. 1.8. Залежність загальної площі дефектів ( $S$ ) на межах зерен від температури підкладки  $T_n$  під час конденсації (при  $T_n = (293 - 973)$  К) та відповідні зображення мікроструктур плівок Ru осаджених на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при температурі (а) 573 К, (б) 773 К, і (в) 973 К. На основі даних із роботи [18]

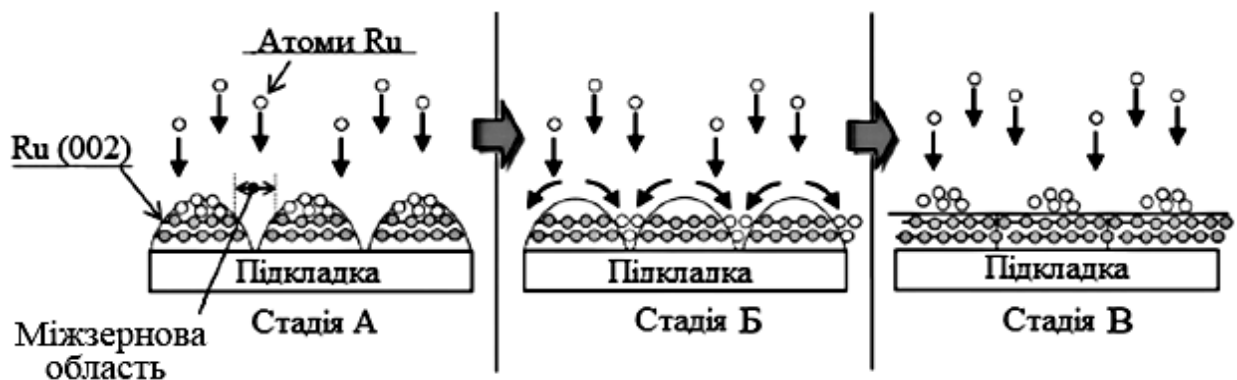


Рис. 1.9. Фізичний механізм росту плівок Ru, що складається з трьох стадій: стадія А - зерна Ru утворюють острівці у щілинах верхньої частини підкладки; стадія Б - поверхнева дифузія атомів Ru, з одночасним заповненням щілин; стадія В - утворення однорідної вільної плівки [18]

На підставі наведених вище результатів робіт [28-31], автори [18] запропонували механізм росту плівок Ru з орієнтацією [002], який представлено на рисунку 1.9. Згідно даного механізму на першому етапі конденсації, орієнтовані зерна [002] утворюють на поверхні підкладки острівці (стадія А) з помітними дефектами на поверхні плівки у вигляді незаповнених пор та щілин. Потім відбувається поверхнева дифузія атомів Ru (стадія Б) з одночасним заповненням щілин під час конденсації при  $T_{\text{п}} = 973 \text{ K}$ , що призводить до утворення однорідної, вільної плівки Ru (стадія В). Циклічно повторюючи ці етапи можуть бути сформовані орієнтовані плівки Ru з товщиною  $d \approx 30 \text{ нм}$ .

### 1.3 Магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Ru

Одні із перших досліджень магніторезистивних властивостей нанорозмірних структур з використанням тонких плівок Ru були проведені авторами роботи [1]. Запропонована ними конструкція представляла собою тришарову плівкову систему з двох феромагнітних шарів Co з товщиною близько 3,2 нм, розділених немагнітним прошарком Ru з товщиною 0,5-3 нм. Передбачалося, що в структурах типу Co/Ru/Co можлива реалізація спин-залежного розсіювання електронів, яка в свою чергу може призвести до виникнення магніторезистивного ефекту. На рисунку 1.10 приведено приклад польових залежностей магнітоопору для тришарових структур на основі Co і Ru, а на рисунку 1.11 показано як залежить величина МО від товщини немагнітного прошарку у залежності від типу структур.

З наведених графіків видно, що у випадку системи Co(3,2)/Ru(x)/Co(3,2)/П (рис. 1.11 (а)) величина МО залежить від товщини немагнітного прошарку Ru. Так при  $d(\text{Ru}) = 1 \text{ нм}$  магнітоопір складає близько 0,2 %, а при збільшенні  $d(\text{Ru})$  до 1,4 нм спостерігається зменшення його величини у 5 разів (до (0,04-0,06) %). Подальше збільшення товщини прошарку Ru до 3 нм, спричиняє монотонне зменшення магнітоопору тришарової

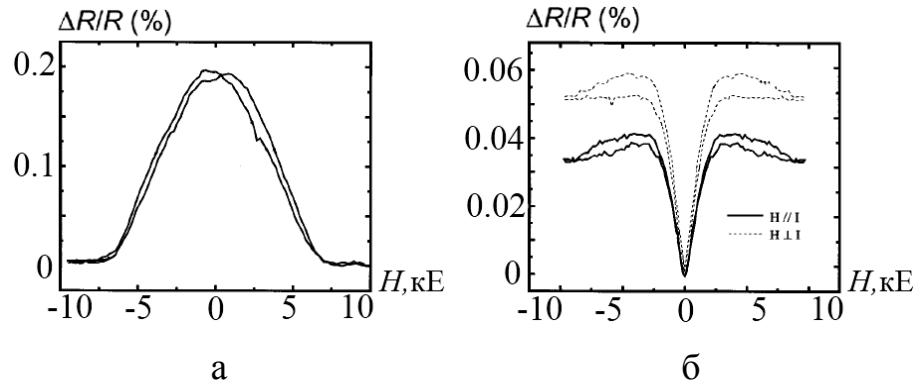


Рис. 1.10. Магніторезистивні властивості плівкових систем  $\text{Co}(3,2)/\text{Ru}(1)/\text{Co}(3,2)/\Pi$  (а) та  $\text{Co}(3,2)/\text{Ru}(1,4)/\text{Co}(3,2)/\Pi$  (б) при  $T_B = 300$  К. Адаптовано з роботи [33]

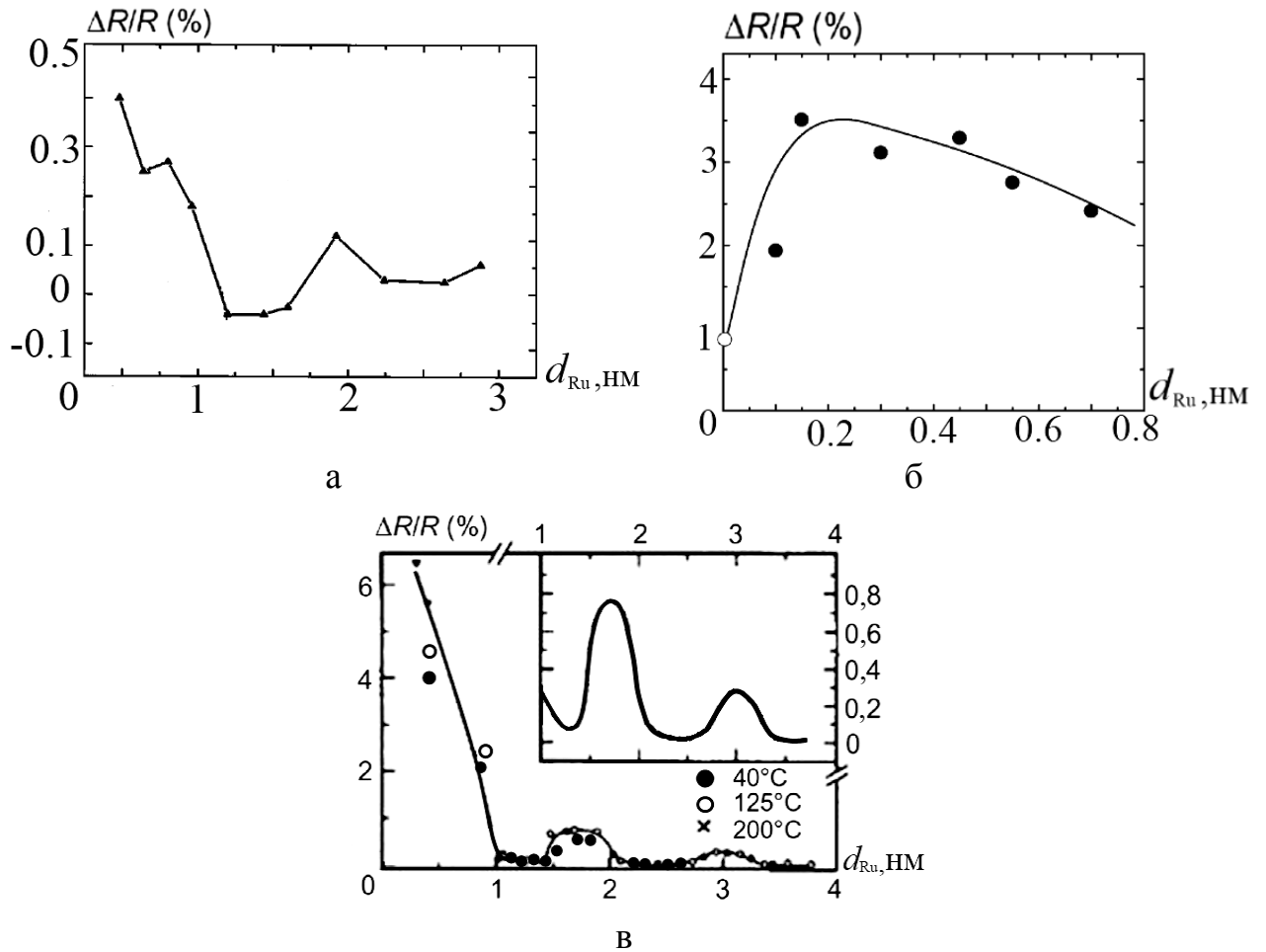


Рис. 1.11. Залежність величини магнітоопору від товщини шару  $\text{Ru}$  ( $x$ ) для плівкових систем  $\text{Co}(3,2)/\text{Ru}(x)/\text{Co}(3,2)/\Pi$  при  $x = (0,5-3)$  нм [33] (а),  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ru}(x)/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\Pi$  при  $x = (0,1-0,7)$  нм [34] (б), та  $\text{Ru}(5)/[\text{Ru}(x)/\text{Co}(2)]_{20}/\text{Ru}(10)/\Pi$  при  $x = (0,3-4)$  нм та  $x = (1-4)$  нм (на вставці) при різних температурах підкладки (в). Адаптовано з роботи [38]

структури, яке при  $d(\text{Ru}) = 4$  нм прямує до нуля. Найбільше значення величини МО було досягнуто при товщині шару Ru 0,5 нм. За умови формування структури з такими товщинами шарів (Co(3,2)/Ru(0,5)/Co(3,2)/П), максимальне значення МО, яке було досягнуто, складає 0,4 %. Отже, можна зробити висновок, що найбільш ефективною товщиною шару Ru, з точки зору найвищого значення МО, є діапазон від 0,5-0,7 нм.

У подальшій своїй роботі авторами модифікували тришарову структуру Co/Ru/Co замінивши робочі шари Co на феромагнітний сплав  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  [34-37]. Товщина прошарку Ru у даному випадку варіювалася у межах від 0,1 до 0,7 нм. Це дозволило збільшити величину МО до 2-3,5 % (рис. 1.11 (б)). Найбільше значення магніторезистивного ефекту ( $\approx 3,6$  %) у структурах  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ru}(x)/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  було досягти за умови використання прошарку Ru товщиною 0,15 нм.

Підвищити амплітуду магнітоопору в системах на основі Co і Ru вдалося авторам роботи [38] шляхом формування тонкоплівкової структури у вигляді мультишару  $\text{Ru}(5)/[\text{Ru}(x)/\text{Co}(2)]_{20}/\text{Ru}(10)/\text{П}$  (рис. 1.11 (в)). Варіюючи товщину шару Ru у даній системі в межах від 0,3 до 6 нм максимальне значення МО, яке стало можливим досягти, становить 6,2 % при  $d(\text{Ru}) = 0,3$  нм. При цьому розмірна залежність магнітоопору від товщини шару Ru має осцилюючий характер з чітко вираженим мінімумом при  $d(\text{Ru}) \approx 1$  нм (МО = 0,2%) та подальшим максимумом товщині Ru 1,5-2 нм (МО = 0,8-1)%.

У роботі [39] представлений один із варіантів виготовлення спін-клапану з використанням тонких шарів Ru. Характерна для даної структури польова залежність магнітоопору представлена на рисунку 1.12. Згідно [40] застосування прошарку Ru у вільному шарі, товщина якого відповідає максимуму антиферомагнітної обмінної взаємодії в структурі типу «феромагнетик/Ru/феромагнетик», приводить до підвищення чутливості спін-клапану до магнітного поля. Зміна товщини немагнітного шару Ru дозволяє контролювати зсув петлі гістерезису в діапазоні слабких магнітних

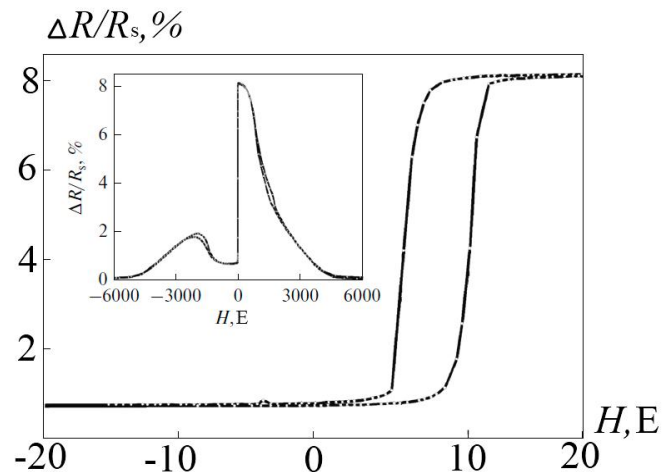


Рис. 1.12. Частина магніторезистивної петлі для спін-клапана Ta(5)/NiFe(2,5)/Ru(x)/NiFe(3,5)/CoFe(3,5)/Cu(2,8)/CoFe(3,5)/Ru(x)/CoFe(3)/FeMn(10)/Ta(5)/П в діапазоні магнітних полів від  $-20$  до  $20$  Е. На вставці показана польова залежність магнітоопору для всього діапазону магнітного поля. Адаптовано з роботи [39]

полів (до  $10$  Е). З рисунку 1.12 чітко видно, що дана структура характеризується високою чутливістю до магнітних полів. Також відмітимо, що величина магніторезистивного ефекту для даної спін-клапанної структури за кімнатної температури становить  $8\%$ .

Підсумовуючи проведений аналіз літературних даних стосовно магніторезистивних властивостей плівкових систем на основі Ru можна стверджувати наступне: для реалізації відносно великих значень у величині магніторезистивного ефекту у три- та багатошарових систем чи систем спін-клапанного типу, ефективна товщина немагнітного прошарку Ru не повинна перевищувати  $5$  нм. Доцільним при цьому є застосування при формуванні магнітних шарів тонких плівок Co[33], мультишарів на його основі [38], а також сплаву  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  [2].



## 1.4 Застосування нанорозмірних плівок Ru в електроніці

На основі сучасних літературних джерел проаналізовані можливі області застосування нанорозмірних плівок Ru: у функціональних елементах спіно-клапанних структур (у поєднанні з металами Co, Fe, Ni, Cu, Au) [7], датчиків магнітного поля, елементів (сенсорів) гнучкої електроніки [41-43]. Відмічається, що широкого застосування в сучасній електроніці та сенсорній техніці набули синтетичні антиферомагнітні функціональні шари на основі Ru і Co [44-46].

Велика частина відомостей про застосування плівкового Ru зафіксована в патентах різних країн [47-50], проте в них найчастіше фіксуються лише можливі області застосування. Невеликі добавки Ru зазвичай збільшують корозійну стійкість, міцність і твердість сплавів вцілому. Найчастіше його вводять в метали, з яких виготовляють контакти для електротехніки та радіоапаратури [3-6]. Сплави Ru з лантаном, церієм, скандієм, ітрієм мають надпровідність. Термопари, виготовлені зі сплаву іридію з Ru дозволяють вимірювати надвисокі температури [51].

Плівки Ru застосовуються для захисних антикорозійних покриттів дротів і різних частин електроапаратури. Так, наприклад, у роботах [1-3] срібні контакти для слабких струмів покривають тонким шаром рутенію, що надає їм необхідну твердість і зносостійкість.

Тонкі плівки Ru згідно [52] застосовуються при формуванні магніторезистивної пам'яті з довільним доступом (МПДД), принцип роботи якої заснований на основі магнітного тунельного переходу. Відкриття явища гігантського тунельного магнітоопору дало можливість застосовувати більш високу амплітуду сигналу для МПДД при значно меншому часі зчитування.

Тунельний перехід реалізується за допомогою елементарної комірки у вигляді багатосарової плівки. З одного боку від тунельного бар'єру розташований закріплений феромагнітний шар, з іншого – магнітом'який феромагнітний шар, який виступає у ролі носія інформації. Для зчитування інформації використовується закріплений феромагнітний шар. Слід зазначити, що намагніченість при цьому має чітко визначений і незмінний напрям

відносно вибраної осі в елементарній комірці. Дане закріплення феромагнітного шару створюється за рахунок сильної обмінної взаємодії з антиферомагнітним матеріалом. Взаємна орієнтація двох шарів дає можливість реалізувати стан '1' або '0'.

Проте закріплення є кращим у випадку використання замість одного антиферомагнітного шару синтетичного антиферомагнетика (САФ), який містить у собі два феромагнітні шари розділені тонким (до 1 нм) немагнітним прошарком Ru. Внаслідок цього напрями намагнічування в обох шарах є протилежними за рахунок непрямой обмінної взаємодії за рахунок спільної системи електронів провідності. У САФ структурі кожен шар характеризується певним полем анізотропії  $H_k$ . Також слід відмітити наявність певного критичного поля  $H_{sw}$ , при якому намагніченість обох антипаралельних шарів повертається майже перпендикулярно до прикладеного поля  $H$ .

Авторами роботи [53] була запропонована структура тунельного магнітного переходу PtMn(15)/F<sub>3</sub>(2,6)/Ru(0,85)/F<sub>2</sub>(3)/MgO(0,85)/F<sub>1</sub>(3), де F<sub>1,2,3</sub> представляють собою робочі феромагнітні шари (рис. 1.13). Так, F<sub>1</sub> у вищенаведеній структурі виконує роль вільного шару, в той час як система PtMn/F<sub>3</sub>/Ru/F<sub>2</sub> служить для забезпечення обмінної взаємодії синтетичної феромагнітної структури з фіксованим опорним шаром. Прошарок Ru товщиною 0,85 нм виконує роль буферного шару між F<sub>3</sub> та F<sub>2</sub>. Дана структура дозволяє зафіксувати зміну величини тунельного магнітоопору (ТМО) до 1 % та може бути використаний у якості датчика магнітних полів. Актуальним залишається питання підбору матеріалів для виготовлення надчутливих датчиків магнітних полів, які є необхідними для виявлення наномagnetизму (наприклад, магнітного поля наночастинок). Авторами робіт [54-56] запропоновані структури, які здатні фіксувати надслабкі магнітні поля. У роботах [57-59] представлені схеми надчутливих датчиків магнітних полів (рис. 1.14 та 1.15) з використанням тонких плівок Ru, перевагою яких є відносно низький рівень власного шуму, висока чутливість та часова стабільність.

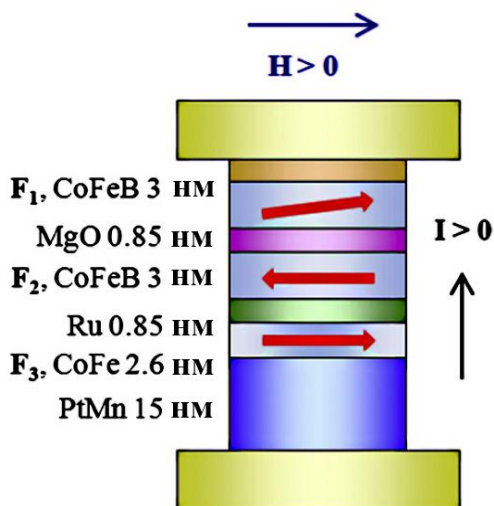


Рис. 1.13. Схема структури датчика на основі магнітного тунельного переходу з використанням буферного шару Ru. Адаптовано з роботи [53]

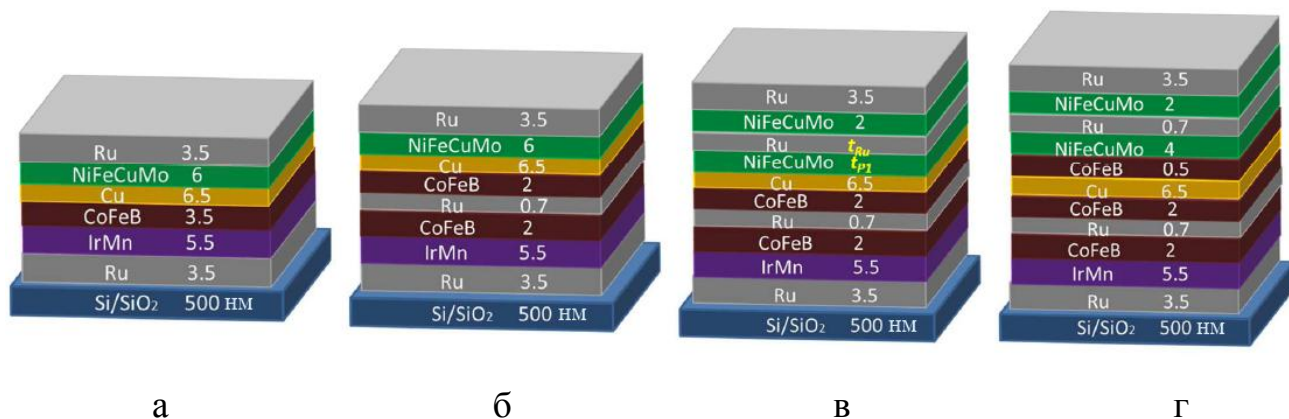


Рис. 1.14. Схеми надчутливих датчиків магнітних полів з використанням шарів Ru. Адаптовано з роботи [57]

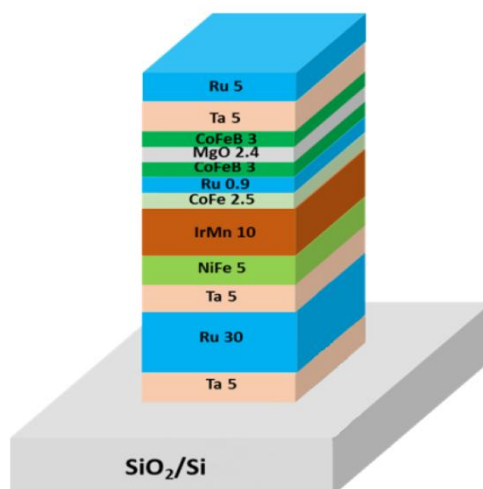


Рис. 1.15. Структура плівкового датчика для фіксації надслабких магнітних полів з використанням шарів Ru. Адаптовано з роботи [58]

Дані структури фіксують надзвичайно низький рівень магнітних полів – від 0,05 до 0,5 Е. Максимальну чутливість можна досягти за умови, коли товщина магнітного шару дорівнює 4 нм. Зміна товщини проміжного скріплюючого прошарку Ru ( $d_{Ru}$ ) (рис. 1.14 (б)) забезпечує досягнення більш високої чутливості за рахунок збільшення дифузійної зони між сусідніми шарами. Найбільша взаємодія між антиферомагнітними шарами Co/NiFe/Ru/NiFe спостерігається при товщині Ru близько 0,7 нм [60].

При збільшенні товщини прошарку Ru від 0,5 до 0,9 нм спостерігається коливання величини магнітоопору від 0,14% до 0,19%. Раптове зменшення магніторезистивного ефекту до 0,1% зафіксовано при товщині прошарку Ru близько 1 нм. У випадку, коли  $d(Ru) = 1,1$  нм величина МО збільшується до 0,15%. Зміна товщини шару Ru в свою чергу призводить до зміни чутливості структури в цілому в межах від 0,085 до 0,105 %/Oe при  $d(Ru) = 0,5-0,9$  нм. Мінімальні значення чутливості досягнуто при  $d(Ru) = 0,7$  нм.

Зустрічаються також роботи (див., наприклад [9,12, 61]), у яких приведені результати дослідження фізичних властивостей не лише Ru, а і його оксидної фази  $RuO_2$ . Оксид знайшов широке застосування в електроніці при виготовленні мікроконденсаторів. Авторами роботи [61] запропонована схематична конструкція для вирощування трубок оксиду рутенію (рис. 1.16).



Рис. 1.16. Стадії формування нанотрубок оксиду рутенію  $RuO_2$  для мікроконденсаторів: а – фіксація мікроелектродів, б – формування нанотрубок, в – мікроконденсатор. Адаптовано з роботи [61]

Запропонована трубчаста архітектура  $\text{RuO}_2$  значно полегшує проникнення електроліту і протонну обмінну дифузію. Таким чином, тривимірні мікроелектродні масиви з електрохімічними обкладками з плівок  $\text{RuO}_2$  є перспективними кандидатами для чіпів мікроконденсаторів. Автори робіт [62-63] відмічають серед переваг даної структури, перш за все, значно менші геометричні розміри конденсатора, що є вкрай необхідним при формуванні електрорадіоелементів у галузях наноелектроніки.

### Висновки до Розділу 1

1. Застосування тонких плівок Ru сприяє розвитку елементної бази спінтроніки. Плівкові системи на основі металів VIII групи у поєднанні з Ru мають стійкі магнітні властивості і можуть використовуватись при створенні функціональних приладових структур спінтроніки. Так розширюється область застосування наноструктур на основі Ru і Co у вигляді буферних та синтетичних антиферромагнітних шарів спін-клапанних структур.

2. Актуальним залишається питання щодо встановлення фазового складу та кристалічної структури одношарових тонкоплівкових зразків Ru та багатшарових плівкових систем на основі Co і Ru залежно від їх товщини та режимів термообробки для встановлення оптимальних умов одержання функціональних синтетичних антиферромагнітних шарів при формуванні металевих спін клапанів як функціональних елементів в галузях гнучкої електроніки та інших чутливих елементів приладових структур.

3. Проведений літературний огляд джерел дозволив встановити, що необхідною умовою для формування безоксидних тонких плівок Ru з мінімальною концентрацією дефектів є їх осадження на підігріті до 973 K підкладки.

4. Необхідною умовою для формування тонких плівок Ru з низьким значенням питомого опору є процес термовідпалювання у середовищі високого вакууму до  $T_b = 900$  K, який активізує процеси рекристалізації, що супроводжуються процесами заліковування дефектів та зростанням зерен.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Проаналізувавши проведений літературний огляд стосовно особливостей структурно-фазового стану, електрофізичних та магніторезистивних властивостей одно-, багатошарових та мультишарових плівкових систем на основі Co і Ru зі спін-залежним розсіюванням електронів був обраний наступних напрямок досліджень. Для більш чіткого розуміння особливостей фізичних властивостей досліджуваних структур необхідно проводити комплексні дослідження у широкому інтервалі товщин окремих шарів та температур з аналізом температурної залежності параметрів мікроструктури одно-, дво- та багатошарових структур на основі Co і Ru.

Аналіз результатів структурно-фазового складу та терморезистивних властивостей дадуть змогу оцінити вплив зміни товщини робочих та буферних шарів на магніторезистивні властивості структур функціональних елементів спін-клапанного типу за різних температур відпалювання. Метод вторинно-іонної мас-спектрометрії дає змогу дослідити процеси фазоутворення і дифузійні процеси, які можуть відбуватися на межі поділу шарів у багатошарових структурах з відмінним типом розчинності компонентів.

Проаналізувавши літературні дані стосовно сучасних методів формування та дослідження структурно-фазового стану, магніторезистивних та електрофізичних властивості плівкових систем, нами були обрані наступні прилади та методи дослідження:

- метод конденсації плівок у вакуумі (установка ВУП-5М та АТС Orion Series Sputtering Systems) [64];
- електронно-променевий та магнетронний метод осадження плівок;
- метод кварцового резонатора для вимірювання товщини зразків у процесі конденсації;
- оптичний інтерферометр Лінника МІІ для уточнення товщини сконденсованих зразків;

- метод просвічувальної електронної мікроскопії для дослідження кристалічної структури та електронографії для дослідження фазового стану (мікроскоп ПЕМ-125К);
- метод вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) для дослідження елементного складу та інтенсивності дифузійних процесів (мас-спектрометр МС-7201 М);
- дослідження елементного складу методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС);
- дослідження морфології поверхні методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) (прилад Dimention Edge Bruker [65]);
- резистивний метод дослідження електрофізичних властивостей (ТКО) тонкоплівкових зразків з використанням двоточкової схеми вимірювання;
- автоматизований комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей (МО) спін-клапанних структур;

Нижче більш детально розглянуті методики отримання та дослідження електрофізичних та магніторезистивних властивостей тонкоплівкових систем на основі металів VIII групи.

## **2.1. Обладнання і методи отримання тонких плівок металів**

Тонкі металеві плівки Co і Ru та системи на їх основі були отримані методом електронно-променевого випаровування [66] у робочій камері вакуумної установки ВУП-5М (за тиску залишкових газів близько  $10^{-4}$  Па) та магнетронного осадження у високо-вакуумній камері установки АТС Orion Series Sputtering Systems (Університет Павла Йозефа Шафарика, м. Кошице) при  $p \approx 10^{-7}$  Па. Для всіх зразків були дотримані однакові умови конденсації, що дає змогу більш точно провести інтерпретацію і аналіз отриманих результатів. Температура підкладки при осадженні складала 300 К, а швидкість конденсації для шарів Co і Ru змінювалася у межах від 0,4 до 1,5 нм/с [67] у випадку електронно-променевого випаровування та від 0,05 до 0,15 нм/с при

використанні методу магнетронного осадження. За таких умов конденсації всі зразки мають нанодисперсну структуру та не містять домішкових фаз.

Оскільки, при формуванні функціональних елементів структур спіно-клапанного типу фазовий склад кожної компоненти системи відіграє важливу роль, необхідною умовою було формування плівок однофазного складу ГЦП-Co та ГЦП-Ru. Метод електронно-променевого осадження (на відміну від магнетронного або атомарного осадження) дає змогу вже при температурі конденсації в 300 К сформувати зразки з повною відсутністю аморфної фази. Проте слід відмітити, що у випадку тонких плівок Ru (до 20 нм) доцільним є збільшення температури підкладки при осадженні до 500 К, що в свою чергу сприяє підвищенню ступеня кристалічності. На рисунку 2.1 зображений робочий об'єм камери установки ВУП-5М з електронно-променевими гарматами для почергової конденсації шарів Co і Ru.

Товщина зразків у процесі конденсації контролювалася методом кварцового резонатора, який включає в себе частотомір (принцип дії якого описаний в [68]) підключений до комп'ютера через USB інтерфейс. У якості датчика товщини використовуються кварцові пластини типу РГ-08 з початковою резонансною частотою 10 МГц, які ввімкненні у схему генератора. Робота частотоміра заснована на мікроконтролері AVR ATmega 328P. Прилад забезпечує зчитування частоти до 10 разів за секунду, що дає змогу з високою точністю контролювати зміну товщини зразка у процесів конденсації та при необхідності зупинити процес осадження [69]. Після закінчення процесу конденсації зразків їх загальною товщиною додатково перевірялась методом оптичної інтерферометрії Лінника. Порівнявши значення розрахованих товщин двома методами можна стверджувати, що метод кварцового резонатора дозволяє проводити вимірювання товщини з похибкою у межах  $\pm 10\%$ . Однією з переваг даного методу контролю товщини є можливість контролю швидкості конденсації в реальному часі, що є вкрай важливим при формуванні зразків з напередзаданою структурою поверхні.



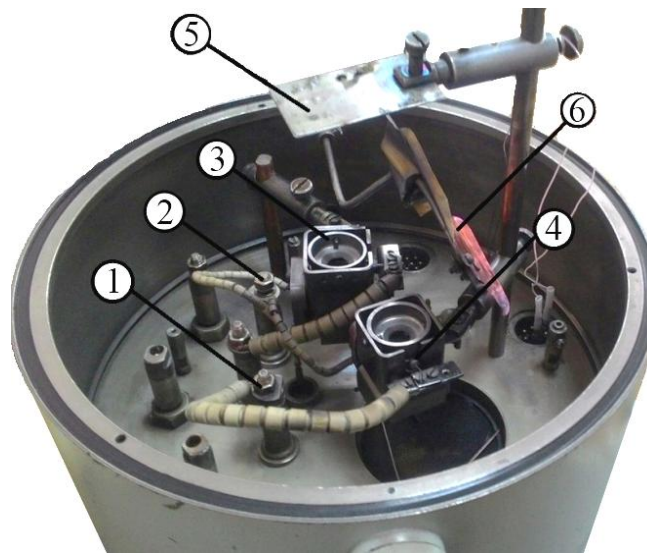


Рис. 2.1. Установка для електронно-променевого випарування: 1 – випарник 2А; 2 – випарник 2Б; 3, 4 - електронні випарники (гармати); 5 – столик-тримач; 6 – заслінка



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд високовакуумної установки АТС Orion для отримання зразків [64]

Відмітимо, що товщина нанесеної плівки при цьому розраховується програмою за формулою:

$$d = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f \cdot f^2} \cdot (f_q - f), \quad (2.1)$$

де  $N_q$  – частотна стала кристалу кварца ( $N_q = 1,668 \cdot 10^5$  Гц·см);

$\rho_q$  – густина кварцу, г/см<sup>3</sup>;

$f_q$  – власна частота коливань кристалу;

$f$  – частота кристалу після осадження плівки;

$d$  – товщина зразка;

$\rho_f$  – густина плівки, г/см<sup>3</sup>.

Слід також враховувати наявність негативного впливу на точність розрахунків надлишкової температури, яка потрапляє на корпус кварца та змінює його резонансну частоту. Внаслідок цього відбувається значне підвищення похибки вимірювання. Тому з метою термостабілізації кварцового резонатора була застосована допоміжна заслінка, яка зображена на позиції 6 рисунку 2.1.

## **2.2. Методи дослідження кристалічної будови та фазового складу**

### **2.2.1. Метод електронної мікроскопії та електроннографії**

Для проведення досліджень кристалічної будови сконденсованих зразків (наприклад, розміру кристалітів, дефектів кристалічної будови) та типу і параметрів решітки під час експерименту були використані методи електронної мікроскопії та дифракції електронів (прилад ПЕМ-125К).

Електроннографічні дослідження фазового складу були проведені із використанням тонкої плівки Al у якості еталону (товщина зразка (30-40) нм). При подальшому розшифруванні електроннограм проводився розрахунок міжплощинних відстаней невідомого зразка на основі вимірювання діаметрів

кілець дифракційної картини та визначеної сталої приладу, а також встановлення типу кристалічної решітки, її параметрів та індексів Міллера. Методика розрахунку більш детально описана в роботі [70].

Ряд електронограм (зокрема від одношарових тонких плівок Ru) були одержані від нанодисперсних та аморфоподібних зразків, кільця яких мають нечіткий галоподібний характер малої інтенсивності. За таких умов використання методики розрахунку згідно [70] будуть мати достатньо велику похибку, що обумовлено недостовірністю вимірів. Для більш точних розрахунків нами було використане програмне забезпечення розроблене в середовищі програмування LabVIEW 2016, принцип роботи якого заснований на асинхронному багатопоточному кінцевому автоматі [71].

Робоче середовище програми з розрахунком параметрів електронограми зразка Ru(50)/П представлено на рисунку 2.3.

На першому етапі розшифровки користувачем обирається умовний центр дифракційних кілець електронограми. Аналіз дифракцій реалізований з використанням одного зі способів розкладання зображення у спектр світлової інтенсивності із застосуванням функції LineProfile [72], що включений до комплексу NI IMAQ Vision Development Module.

Наступним етапом було видалення фонових спектрів малої інтенсивності, які не можуть бути достовірно ідентифікованими. З використанням алгоритмів описаних в роботі [73] проводилася математична нормалізація та згладжування задля зниження рівня шумів піків, які виникають під час оцифрування зображення. Слід зазначити, що найбільша концентрація негативного фону на зображеннях спостерігається ближче до центру зображення електронограми. При збільшенні параметру решітки  $a$  досліджуваних зразків відбувається зниження рівня шумів малої інтенсивності. Дане явище пояснюється особливостями оцифрування зображення з камери та зниженням його інтенсивності при віддаленні від центру, що пов'язано з ефектом надлишкового «засвічування» зображення світлих областей зображення. Лінія фону передбачає в собі поліноміальну функцію, яка знаходиться на рівні нижньої межі корисного сигналу. На сформованих програмою спектрах користувачем

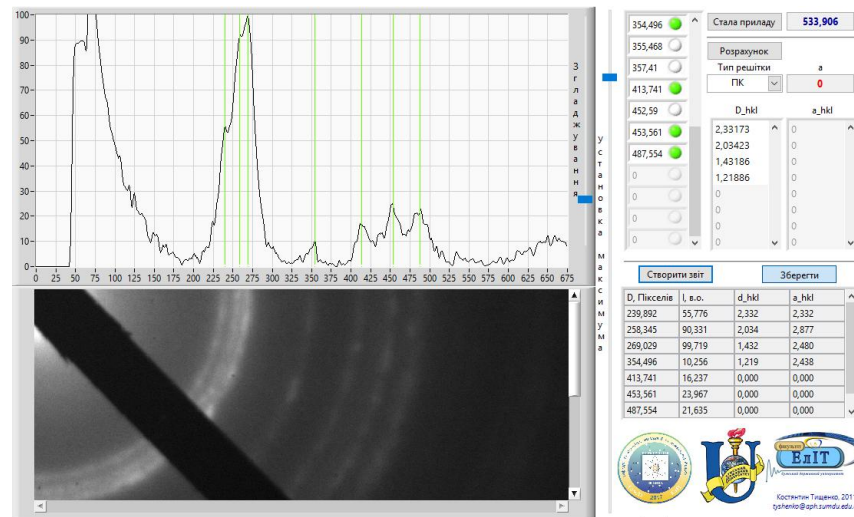


Рис. 2.3. Робоче середовище програми LabVIEW для аналізу електронограм

встановлюються положення піків, за допомогою яких відбувається розрахунок сталої приладу  $C$  та розшифровка електронограм з використанням методики, описаною вище.

До основних переваг використання програмного комплексу слід віднести: можливість виявлення на дифракційних картинах місцеположення кілець з малою інтенсивністю, більш точне визначення інтенсивності всіх кілець відносно найяскравішого з можливістю аналізу їх ширини.

### 2.2.2. Атомно-силова мікроскопія

Одним із недоліків просвічуючої електронної мікроскопії є те, що він не може бути застосований для аналізу зображень при використанні масивних підкладок. Тому при дослідженні зразків та аналізі впливу процесу термовідпалювання на морфологію поверхні (розмір кристалітів, шорсткість поверхні) нами був використаний метод атомно-силової мікроскопії (АСМ), який дозволяє отримати зображення поверхні у двох режимах: топографічному та профільному (3D зображення). Застосування даного методу дозволило провести аналіз зміни розмірів кристалітів при термічному відпалюванні зразків. Для проведення досліджень був

використаний атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge компанії Bruker [65] (рис.2.4 (а)). Даний модуль дає можливість здійснювати вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному. У контактному режимі роботи голка сканувального зонду напругу дотикається до поверхні зразка. Слід відмітити, що за даних умов дослідження можливо досягнути найбільшої (у порівнянні з іншими режимами) швидкості сканування та роздільної здатності. Контактний режим роботи АСМ якнайкраще підходить при вивченні поверхонь з різкими змінами рельєфу. Проте наявність латеральних та капілярних сил, що діють на зонд зазвичай викликають появу артефактів на отриманих зображеннях. При цьому похибка при розрахунку висоти поверхні є достатньо високою і тому результати досліджень не можна вважати цілком достовірними. Тому задля зниження впливу скануючого зонду (голки) на поверхню зразків дослідження нанорозмірних плівок Ru на підкладках SiO<sub>2</sub> були проведені у напівконтактному режимі.

За даних умов сили взаємодії між зондом та зразком є значно меншими (у порівнянні з контактним режимом роботи) і тому похибка результатів вимірювань є мінімальною, оскільки дотикання голки до поверхні зразка проходить лише у нижньому напівперіоді коливань. Звертає увагу на себе той факт, що швидкість сканування у напівконтактному режимі є значно нижчою. Здебільшого даний режим роботи АСМ застосовується при дослідженні об'єктів з незначними змінами рельєфу поверхні. Для сканування у відносно великих діапазонах (до 2 мкм<sup>2</sup>) були застосовані зонди TESPА виробництва компанії BRUCKER (рис.2.3 (б)). Величина радіусу округлення має порядок близько 15-20 нм.

При проведенні досліджень з використанням ультра гострих зондів TESPА-SS ( $r < 5$  нм) спостерігається значне підвищення роздільної здатності, що дає можливість аналізу окремої локальної ділянки поверхні [65, 74-75].



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд АСМ Dimension Edge (а) та 3d модель зонда TESPA (б)

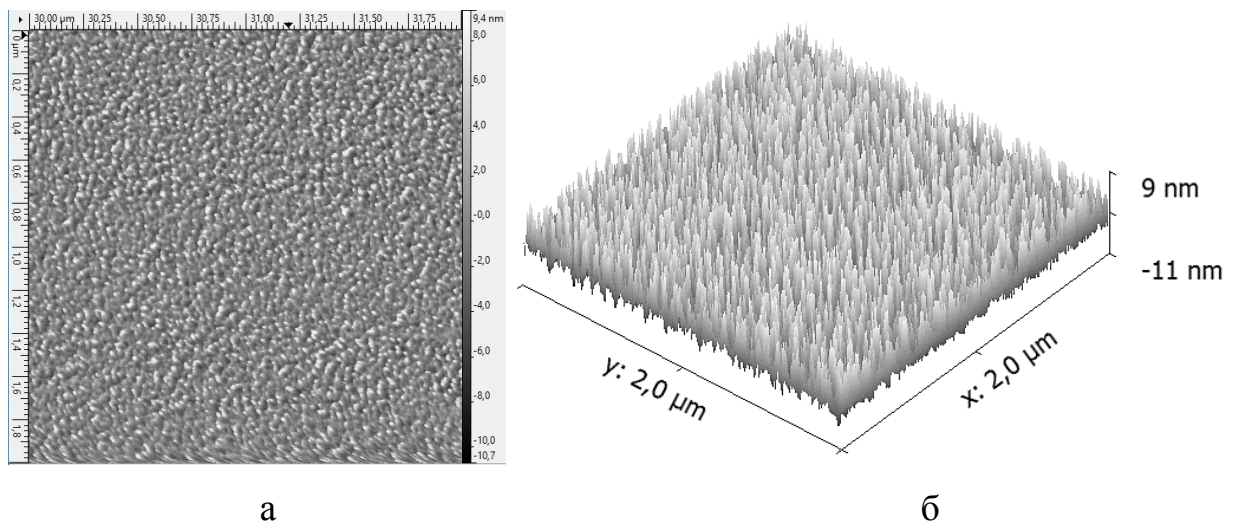


Рис. 2.5. Дво- (а) та тривимірна (б) модель зображення зразка Ru(15)/П. Область сканування  $2 \text{ мкм}^2$

Приклад дво- та тривимірного зображення рельєфу поверхні тонкої плівки Ru(15) на SiO<sub>2</sub>-підкладці наведений на рис. 2.5. Область сканування зразка (2,0×2,0) мкм з роздільною здатністю зображення 1024 точки на лінію.

Необхідною умовою високої якості та достовірності АСМ зображень є чітке горизонтальне положення поверхні зразка відносно голки. Під час проведення сканування нами фіксувались одиничні випадки зриву голки і як наслідок аномальні викиди даних, що негативно впливає на похибку та достовірність досліджень. Тому для подальшої обробки отриманих зображень було використано програмне забезпечення Gwyddion, що забезпечує детальний аналіз даних отриманих з використанням АСМ Dimension Edge. Інтерфейс програми дозволяє профільтрувати наступне: відхилення положення зразків відносно голки; зриви голки при різкій зміні висоти рельєфу поверхні; аномальні викиди сигналу від детектора; зсув зображення відносно початкового положення та ін.

### **2.2.3 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія**

Як відомо, наявність домішок у плівкових системах значною мірою впливає на їх електрофізичні, магніторезистивні властивості та фазовий склад. Тому для більш точного трактування одержаних результатів необхідно чітко визначити елементний склад досліджуваних структур. Задля вирішення даної задачі у наших дослідженнях був використаний метод енергодисперсійного аналізу (ЕДА) [74, 76] із застосуванням растрового мікроскопа Tescan Vega 3 ХМ [77] та ЕДА приставки X-АСТ від Oxford Instruments [78], зовнішній вигляд якого представлений на рисунку 2.6 (університет Павла Йозефа Шафарика, м. Кошице).

Даний мікроскоп є повністю комп'ютерно-керованим і призначений для проведення досліджень у двох режимах: високовакуумному та низьковакуумному. Необхідний для роботи рівень вакууму ( $p = 10^{-7}$  Па) досягається шляхом комбінації високопродуктивного турбомолекулярного і





а

б

Рис. 2.6. Загальний вигляд растрового електронного мікроскопа Tescan Vega 3 XM (а) та ЕДА приставки X-ACT Oxford Instruments (б) [78]

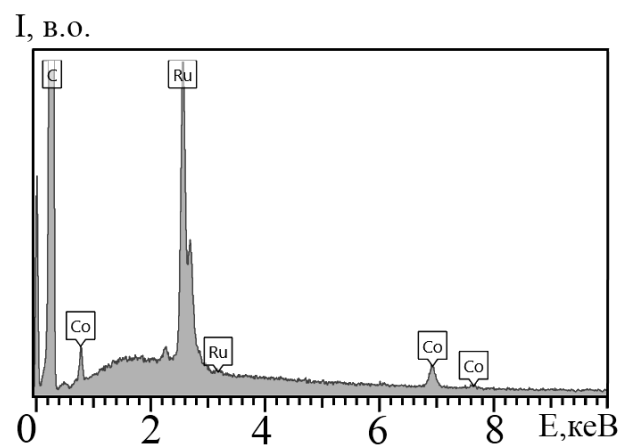


Рис. 2.7. Типовий вигляд ЕДА спектру отриманого від двошарового зразка Ru(20)/Co(10)/П.



форвакуумного насосів. Енергодисперсійні спектри були отримані за допомогою приставки X-АСТ Oxford Instruments при вакуумі  $10^{-5}$  Па. На рисунку 2.7 наведений приклад спектру ЕДА, що був отриманий від зразка Ru(20)/Co(10)/П.

Принцип дії ЕДА приладу X-АСТ базується на явищі генерації електронно-діркових пар носіїв струму у напівпровідниках під впливом фотонів рентгенівського діапазону спектра. У якості детектора рентгенівського випромінювання виступає планарний діод [79] з монокристалічного кремнію, ввімкнений в режимі зворотного зміщення на *p-n* переході. В результаті генерації пар носіїв струму в області *p-n* переходу відбувається їх поділ і формування імпульсу заряду, амплітуда якого є пропорційною до величини енергії рентгенівського фотона. Потім імпульс заряду перетворюється в імпульс напруги, амплітуда якого теж пропорційна енергії фотона, який потрапив в детектор. Потік рентгенівських фотонів різної енергії конвертується в послідовність імпульсів напруги, які надходять на багатоканальний аналізатор амплітуди імпульсів, в результаті чого формується цифрова гістограма розподілу імпульсів. Таким способом формується цифровий спектр рентгенівського випромінювання. У процесі подальшої обробки отриманого спектра проводиться відокремлення неінформативного фону гальмівного випромінювання і обчислення інтегральних інтенсивностей ліній елементів. Далі, на підставі фізичної моделі, яка описує матричні ефекти в зразку і бібліотеки спектрів чистих елементів проводиться фіксація присутніх в зразку хімічних елементів.

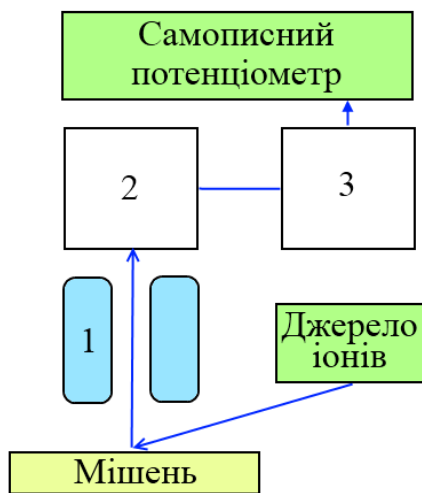
### **2.3 Метод вторинно-іонної мас-спектрометрії**

При дослідженні дво- та багатошарових плівкових систем на основі Co і Ru нами для отримання інформації про дифузійні процеси був застосований метод вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС).

Вимірювання проводилися з використанням спектрометра MS 7201M з первинними іонами  $Ar^+$ , схематичне зображення та загальний вигляд якого

представлені на рисунку 2.8. Під час досліджень швидкість травлення поверхні зразків була відносно низькою (до 0,5 нм/хв). Обрання даного режиму пояснюється необхідністю максимального зниження впливу іонно-стимульованої дифузії (ІСД) та «ефекту кратера» на кінцевий вигляд побудованих дифузійних профілів.

Принцип роботи приладу МС 7201М можна пояснити наступним чином: сформовані джерелом іонів, вторинні позитивно заряджені іони збираються системою з електростатичних лінз (1) та фокусуються у вузький направлений пучок після чого потрапляють до мас-аналізатора (2), який виступає у ролі монопольного фільтра мас.



а



б

Рис. 2.8. Схематичне зображення (а) та загальний вигляд мас-спектрометра 7201 М (б): 1 – система електростатичних лінз; 2 – мас-аналізатор; 3 – вторинний електронний помножувач.

На даному етапі проходить часове розподілення іонів у залежності від відношення їх маси  $m$  до заряду  $q$ . Іони, які мають однакове значення відношення  $m/q$  формують у вторинному електронному помножувачі (3) (системі реєстрації), іонний струм, який визначається формулою [80]:

$$J_A^+ = h_A S_A^+ J_{\Pi}, \quad (2.2)$$

де  $J_A^+$  – іонний струм моноізотопного елементу;

$h_A$  – ефективність реєстрації іонів цього ізотопу в даному приладі;

$S_A^+$  – коефіцієнт вторинної іонної емісії елементу А в матриці зразка;

$J_{\Pi}$  – повний струм первинного пучка іонів, падаючого на зразок.

Після надання підсилення іонним струмам вони фіксуються за допомогою самописного потенціометра у вигляді мас-спектра. Під час дослідження елементного складу дво- та багат шарових плівкових систем на основі Со і Ru методом ВІМС у якості підкладок були використані пластини ситалу розміром (1×1) см. Подальша обробка та розшифровка отриманих мас-спектрів вторинних іонів, які сформовані у результаті травлення досліджуваних зразків первинними іонами Ar<sup>+</sup> за енергії 3 кеВ, були проведені з використанням методики, яка більш детально описана в роботі [80].

Зазвичай, розшифровка мас-спектра зразка проходить у декілька етапів. Спочатку встановлюється присутність піків і формується список піків в залежності від масового числа  $M = m/q$ . Надалі піки ідентифікуються на основі відокремлення одноатомних іонів та їх ізотопів, молекулярних іонів і їх фрагментів залежно від масового числа  $M$ . Останнім етапом є формування списку розпізнаних елементів і відповідних їм атомних концентрацій (відбувається з урахуванням ізотопного складу елементів). За результатами проведених досліджень будуються дифузійні профілі зразків у вигляді графіків залежностей.

## 2.4. Дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок

Дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок Ru та систем на його основі були проведені для аналізу величини термічного коефіцієнту опору  $\beta$  (ТКО) та зміни питомого опору  $\rho$ . У процесі стабілізації електрофізичних властивостей металевих плівок, з використанням методики Венда [81], проводилось вивчення дефектів кристалічної структури зразків.

Термічне відпалювання зразків проводилося у вакуумній камері установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери  $p = 10^{-4}$  Па з використанням двоточкового резистивного методу, який більш детально описаний в роботі [82].

У якості нагрівача був використаний вольфрамовий дріт у формі спіралі товщиною близько 0,3 мм, який розміщений у корпусі з подвійним, металевим термозахисним екраном. Для вимірювання значень електричного опору зразків, попередньо сформованих на ситалові пластини, були застосовані контакти прижимного типу, використання яких дає змогу уникнути попереднього формування контактних майданчиків. Перевагою такої реалізації є отримання більш достовірних результатів досліджень, оскільки вимірювання проводяться безпосередньо з поверхні зразка. Однією з необхідних умов чистоти проведення експерименту є дотримання геометричних розмірів досліджуваних плівок, що було реалізовано використанням масок із нержавіючої сталі з робочою областю  $1 \times 10$  мм.

Термовідпалювання зразків проводилося у ручному режимі протягом двох стабілізаційних циклів «нагрівання↔охолодження» при постійній швидкості (5-10) К/хв за результатами якого були отримані залежності  $R(T)$ . Розрахунок величини інтегрального та диференціального ТКО проводився по другому циклу охолодження з використанням співвідношень 2.3 та 2.4 відповідно.

Для реєстрації зміни значень електричного опору застосовувався цифровий вольтметр АРРА-109, який забезпечує похибку вимірювання в межах  $\pm 0,07$  %. Температура контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари та цифрового вольтметра UNI-T з точністю  $\pm 1$  К.

$$\beta = \frac{1}{\rho_n} \frac{\rho_k - \rho_n}{T_k - T_n}, \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{1}{\rho_n} \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1}, \quad (2.4)$$

де  $\rho_n, \rho_k$  – початкове та кінцеве значення питомого опору;

$T_n, T_k$  – початкова та кінцева температури відпалювання;

$\rho_2 - \rho_1$  – зміна величини питомого опору на одиницю температури;

$T_2 - T_1$  – миттєве значення зміни температури.

Енергії активації заліковування дефектів кристалічної структури одношарових зразків були розраховані шляхом побудови спектрів дефектів  $F_0(E)$  згідно методики Венда [81]. Слід зазначити, що функція розподілу дефектів  $F_0(E)$  пов'язана з величиною  $r(E)$ , яка описує внесок в електричний опір одного дефекту в одиниці об'єму) та  $N(E, t)$ , яка в свою чергу визначає кількість вказаних дефектів з енергією заліковування від  $E$  до  $E + \Delta E$  в одиниці об'єму. Величина  $F_0(E)$  також має залежність із швидкістю відпалювання  $\frac{\partial \rho}{\partial T}$  (при першому нагріванні) і  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_1$  (при першому або другому охолодженні) і виражена співвідношенням:

$$F_0(E) = -\left(\frac{1}{kU}\right) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_1\right), \quad (2.5)$$

де  $k$  – стала Больцмана;

$E = nkT$  – енергія активації заліковування дефектів;

$U = u(u+2)/(u+1)$  – функція, яка пов'язана із числом ступенів вільності системи дефектів.

Величина  $u$  знаходиться із логарифмічного рівняння:

$$u + \lg u = \lg(4nt\omega_{\max} / 2\pi), \quad (2.6)$$

де  $n$  – число атомів у дефекті;

$t$  – час відпалювання до заданої температури;

$\omega_{\max} = k\Theta_D / \hbar$  - дебаєвська частота.

$\Theta_D$  – температура Дебая.

Виходячи з вищесказаного, можна стверджувати, що числове значення функції розподілу дефектів є пропорційним концентрації дефектів у плівках. У наших дослідженнях при побудові функції  $F_0(E)$  використовувалися температурні залежності опору одно- та багатошарових плівок для першого циклу термостабілізації.

## 2.5. Магніторезистивні властивості

Дослідження магніторезистивних властивостей плівкових систем були проведені з використанням автоматизованого комплексу (див. рис. 2.9), принцип роботи якого більш детально описаний в роботі [83].

До основних складових частин установки слід віднести: електромагніти змінного поля (від 0 до 600 мТл); програмно-керований блок живлення котушок Kogad KA3005P [84]; мультиметр Keithley 2000 Digital (вимірювання значень опору) [85]; АЦП-ЦАП перетворювач NI USB 6008 [86]; систему реле зміни полярності на входах електромагнітів та модуль повороту зразків.

Вимірювання магнітоопору тонких плівок відбувається в трьох геометріях напрямку магнітного поля по відношенню до напрямку струму – поздовжній (лінії магнітної індукції  $B$  направлені вздовж напрямку протікання струму), поперечній (лінії  $B$  направлені перпендикулярно напрямку протікання струму) та перпендикулярній (лінії  $B$  перпендикулярні площині зразка). При цьому струм (1 mA) був направлений перпендикулярно площині зразка.

Керування автоматизованою установкою відбувається з використанням програми розробленої у середовищі графічного програмування LabVIEW 2019 панель управління якої зображена на позиції 5 рис. 2.9. Типовий графік залежності МО від прикладеного зовнішнього магнітного поля представлений на рис. 2.10. Керування величиною магнітного поля між осердями електромагнітів відбувається шляхом встановлення необхідних дискретних значень напруг і струмів блоком живлення Korad KA3005P. Максимальне значення магнітної індукції  $B$  складає 0,6 Тл (при напрузі 35 В та струмі споживання 5 А). Управління блоком живлення реалізується шляхом подачі імпульсів з цифрових виходів NI USB 6008. Під час досліджень магніторезистивних властивостей у якості підкладок використовувалися ситалові та кремнієві пластини розміром  $1 \times 1$  см. Зразок фіксувався у підкладкотримачі, який розташований між сердечниками електромагніту. Завдяки можливості обертатися, зміні кута нахилу площини зразка до напрямку ліній магнітної індукції та взаємоперпендикулярному розташуванню контактів, на які подавався струм та здійснювалося вимірювання напруги, відбувається дослідження магнітоопору в трьох геометрія з використанням чотириточкової схеми вимірювання електричного опору [83]. Дана схема складається з восьми точкових пружинних контактів покритих шаром золота, які рівномірно розміщені на тримачі з пластини склотекстоліту товщиною 1,5 мм. Всі складові частини модуля виготовлено з немагнітних матеріалів, що дало можливість уникнути впливу магнітного поля на модуль повороту та тримач зразка. Для зменшення похибки та підвищення точності вимірювання всі зразки були розміщені якнайближче до датчика автономного Холла, який слугує для вимірювання величини магнітного поля. Під час проведення досліджень з метою аналізу впливу температури відпалювання на магніторезистивні властивості плівок, зразки були відпаленні до температур 500, 600 та 900 К.

До основних величин, якими характеризуються магніторезистивні властивості слід віднести: величину магнітоопору ( $MO$ ), анізотропний магнітоопір ( $AMO$ ), чутливість до магнітного поля ( $S_B$ ), коерцитивну силу ( $B_C$ ),

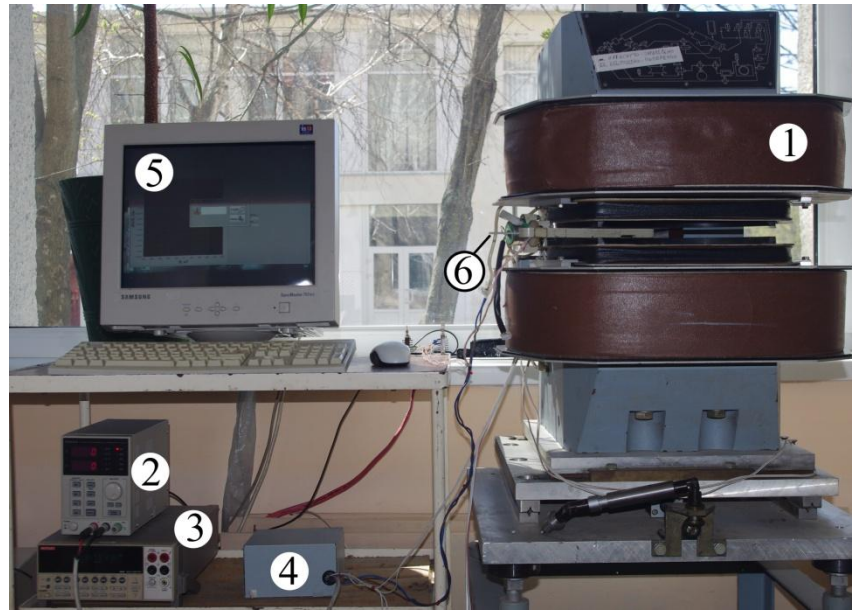


Рис. 2.9. Загальний вигляд автоматизованого комплексу для дослідження магніторезистивних властивостей: 1 – електромагніти; 2 – блок живлення Korad KA3005P; 3 – мультиметр Keithley 2000D; 4 – блок реле-перемикачів; 5 – програмне середовище LabVIEW; 6 – модуль повороту зразка

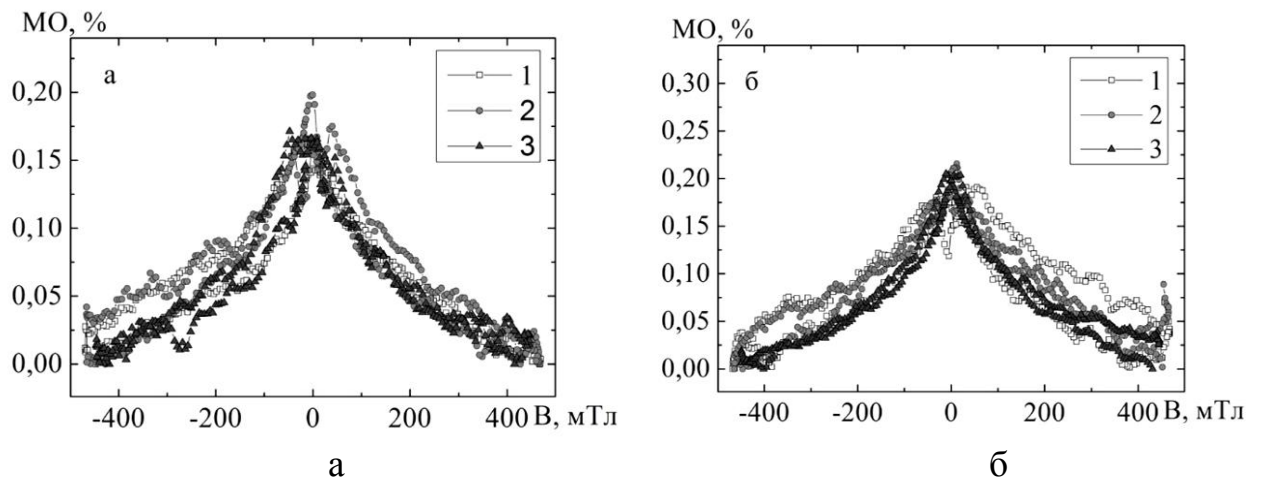


Рис.2.10. Приклад графіків залежності МО мультишарів  $\text{Au}(3)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_6/\text{П}$  (а) та  $\text{Au}(3)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_{10}/\text{П}$  (б) в поздовжній геометрії вимірювання при різних  $T_{\text{в}}$ , К: 1 – 300; 2 – 700; 3 – 900.



величину залишкової намагніченості ( $B_R$ ) та поля насичення ( $B_S$ ). У наших розрахунках величина МО розраховувалася за співвідношенням:

$$MO = \frac{\Delta R}{R(B_S)} = \frac{(R(B) - R(B_S))}{R(B_S)}, \quad (2.7)$$

де  $R(B)$  – поточне значення опору зразка в магнітному полі;

$R(B_S)$  – опір зразка у полі насичення  $B_S$ .

У випадку зразків у яких фіксується гістерезисна польова магніторезистивна залежність, величина МО була розрахована за співвідношенням:

$$MO = \frac{\Delta R}{R(B_{max})} = \frac{(R(B_{max}) - R(B))}{R(B_{max})} \quad (2.8)$$

Не менш важливою, при підборі елементів у плівкових системах елементної бази спінтроники, є величина поля насичення  $B_S$ , найменше значення якої можна досягти у спін-клапанних структурах за рахунок різниці величин коерцитивної сили магнітних шарів, які мають різну товщину або ж сформовані з різних матеріалів. У наших дослідженнях у випадку мультишарових плівкових систем на основі феромагнітного Со і немагнітного металу (Ru, Cu або Au ) величина  $B_S$  може зменшуватися у декілька разів за рахунок термовідпалювання зразка. Слід відмітити, що чим більшою є  $T_B$ , тим більшим є падіння величини  $B_S$ ). Виходячи з цього, у деяких роботах (див., наприклад, [87]), які описують застосування плівкових структур в сенсорній техніці на основі ГМО ефекту, застосовується поняття чутливості плівкової системи до магнітного поля  $S_B$ .

Дана величина розраховується за співвідношенням:

$$S_B = \frac{|\Delta R/R(B_S)_{\max}|}{B_S}, \quad (2.9)$$

де  $(\Delta R/R(B_S))_{\max}$  – максимальне значення МО;

$B_S$  – індукція поля насичення.

У деяких зразках спостерігається незначне зменшення величини МО після термовідпалювання, що цілком пояснюється появою ефекту анізотропного магнітоопору (АМО). Оскільки за температур вищих за 500-550 К в системах (наприклад, на основі Co і Ru (або Cu, Au)) спостерігається інтенсивна рекристалізація немагнітної складової, що в свою чергу спонукає до утворення несучільного прошарку. Це призводить до утворення обмінного зв'язку між магнітними шарами Co. Величина АМО у даному випадку розраховується за формулою:

$$\text{АМО} = \frac{1}{3}\rho_{\parallel} + \frac{2}{3}\rho_{\perp} \quad (2.10)$$

де  $\rho_{\parallel}$  та  $\rho_{\perp}$  – питомий опір зразка при паралельній та перпендикулярній геометрії вимірювання.

Звертає увагу на себе той факт, що ефекту АМО при проведенні досліджень спостигався у виключних випадках і величина його зазвичай складала декілька десятих відсотка.

## Висновки до Розділу 2

1. Згідно до поставлених задач під час проведення досліджень нами були застосовані наступні методи отримання та дослідження фізичних властивостей плівкових приладових структур на основі Co та Ru, Cu, Au: почергова конденсація в технологічному та надвисокому вакуумі (установки ВУП-5М та АТС Orion Series Sputtering Systems); метод інтерферометрії та кварцового резонатора для вимірювання товщини; метод резистометрії при дослідженні електрофізичних та магніторезистивних властивостей.

2. При дослідженні структурно-фазового стану, кристалічної структури, морфології поверхні та дифузійних процесів у багатошарових системах слід застосовувати наступні методи: метод просвічувальної електронної мікроскопії і електронографії; методи атомно-силової мікроскопії та вторинно-іонної мас-спектрометрії; енерго-дисперсійний спектральний аналіз.

3. Для встановлення відповідності між особливостями структурно-фазового стану та фізичними процесами в плівкових системах на основі Co і Ru (або Co і Cu) доцільно проводити комплексні дослідження електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових систем за умови ідентичних методів та умов осадження з подальшим термовідпалюванням.

### РОЗДІЛ 3

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОШАРОВИХ ПЛІВОК Ru

### 3.1 Структурно-фазовий стан тонких плівок Ru [8, 88-90]

Як було зазначено у першому розділі, систематичні дослідження властивостей тонких плівок Ru почалися порівняно недавно [1-2], однак на сьогодні вже знайшли широке практичне застосування [3]. Так, наприклад, у роботах [91-93] Ru був використаний для формування захисних шарів нанодротів та контактних елементів перемикачів, які широко застосовуються в різних галузях електроніки. Вибір був пов'язаний з тим, що нанорозмірні шари Ru характеризуються високою стабільністю контактного опору та високою механічною твердістю. Також тонкі металеві плівки рутенію розглядаються як перспективний матеріал для створення стійких функціональних приладових структур в поєднанні з металами VIII групи Co, Fe, Cu, Au та Ni. Введення домішків рутенію до складу металів, з яких виготовляють контакти для електротехніки та радіоапаратури, дозволяє збільшити корозійну стійкість, міцність і твердість сплаву вцілому. Відомо, що контакти з паладію, срібла та паладієвих сплавів не мають необхідної механічної м'якості. Додавання ж рутенію навіть у незначній концентрації (1-5 %) або нанесення його як захисного плівкового покриття, на поверхню контактних майданчиків дозволяє збільшити твердість і міцність контакту вцілому. У зв'язку з широким використанням в електроніці з метою кращого розуміння фізичних процесів у системах сформованих на основі Ru проводяться мікроскопічні, рентгенографічні, електронографічні та термоелектричні дослідження тонких плівок Ru [9-10,18,93].

У роботі [8] було показано, що структура одношарових тонких плівок Ru залежить від їх товщини та температури підкладки. Важливими є також умови формування зразків. У даному випадку тонкі плівки Ru були одержані методом електронно-променевого випарування в камері установки ВУП-5М при тиску

залишкових газів  $10^{-4}$  Па. Швидкість конденсації плівок Ru методом електронно-променевого випарування склала від 0,2 до 0,4 нм/с. Порівняно мала швидкість конденсації пов'язана з тим, що Ru є тугоплавким металом з  $T_{пл} = 2607$  К та високою густиною  $12,41$  г/см<sup>3</sup>. Час стабілізації зразків після напилення складав близько 8-10 годин в вакуумі  $10^{-4}$  Па. Після розгерметизації камери були проведені мікроскопічні, електроннографічні та терморезистивні дослідження сконденсованих зразків Ru в діапазоні товщин від 10 до 100 нм, результати яких приведені в даному розділі.

Одношарові плівки ГЦП-Ru без слідів оксиду були отримані при  $d > 10$  нм з наступною термообробкою до  $T_B = 900$  К. Розраховані значення параметрів решітки складають  $a = (0,270 \pm 0,001)$  нм та  $c = (0,430 \pm 0,001)$  нм, що близько до табличних значень для масивного Ru ( $a_0 = 0,2705$  нм та  $c_0 = 0,4281$  нм [94]). При товщинах менших за 10 нм ( $T_n = 300$  К) їх структура квазіаморфна. Автори роботи [95] стверджують, що квазіаморфність ультратонких шарів Ru обумовлена впливом домішкових атомів вуглецю, що виступають центрами аморфізації.

На рисунку 3.1 (а) зображена мікроструктура зразка Ru(50)/П отримана за кімнатної температури без термовідпалювання. За даних умов отримання структура має однорідний характер з середнім розміром зерна близько  $L_{cp} = 5$  нм. Дифракційна картина при цьому не є чіткою, оскільки плівка має нанорозмірну структуру і знаходиться у невірноваженому стані після конденсації. Для термостабілізації плівок Ru проводився циклічний процес термообробки до 600 К (рис. 3.1 (б)), а потім до 900 К (рис.3.1 (в)). Це сприяло незначному збільшенню середнього розміру зерен до  $L_{cp} = 5 - 7$  нм за рахунок процесів стабілізації та рекристалізації тонкоплівкового зразка.

На рисунку 3.2 наведені відповідні електроннограма зразка Ru(50)/П при температурі 300 К (а) та після відпалювання до 600 К (б), 900 К (в). Незважаючи на покращення однорідності структури зразка та завершених процесів стабілізації, дифракційні кільця не є досить чіткими.

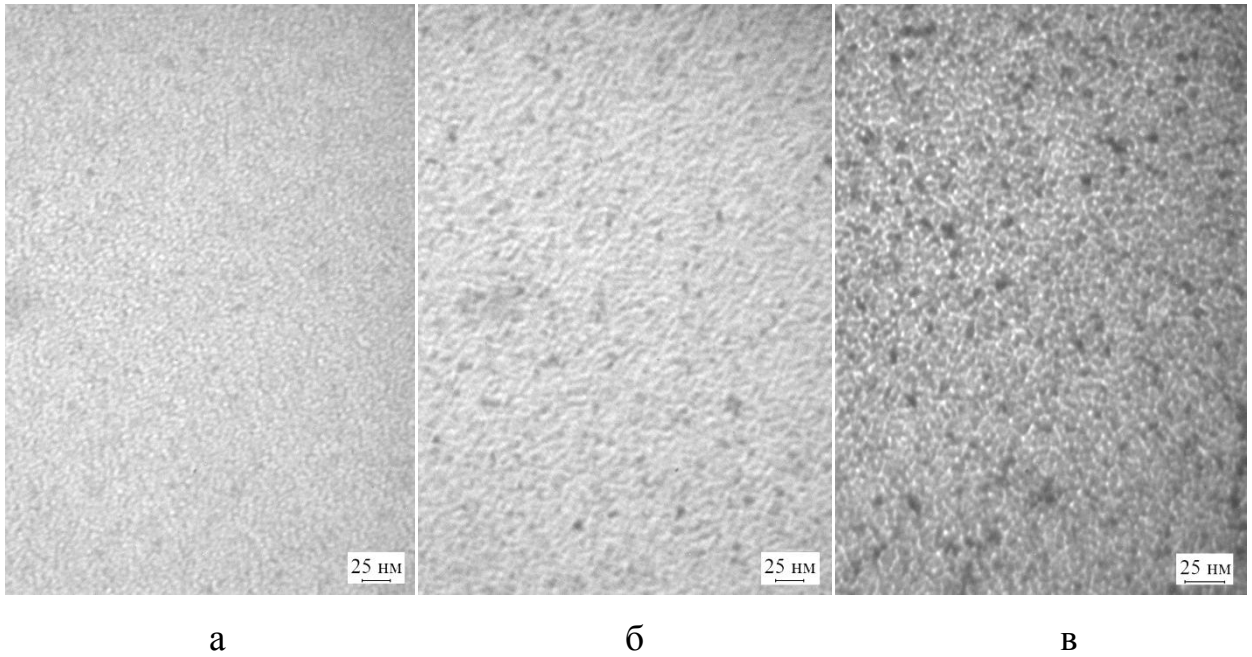


Рис. 3.1. Кристалічна структура зразка Ru(50)/П при температурі відпалювання до 300 К (а), 600 К (б) та до 900 К (в)

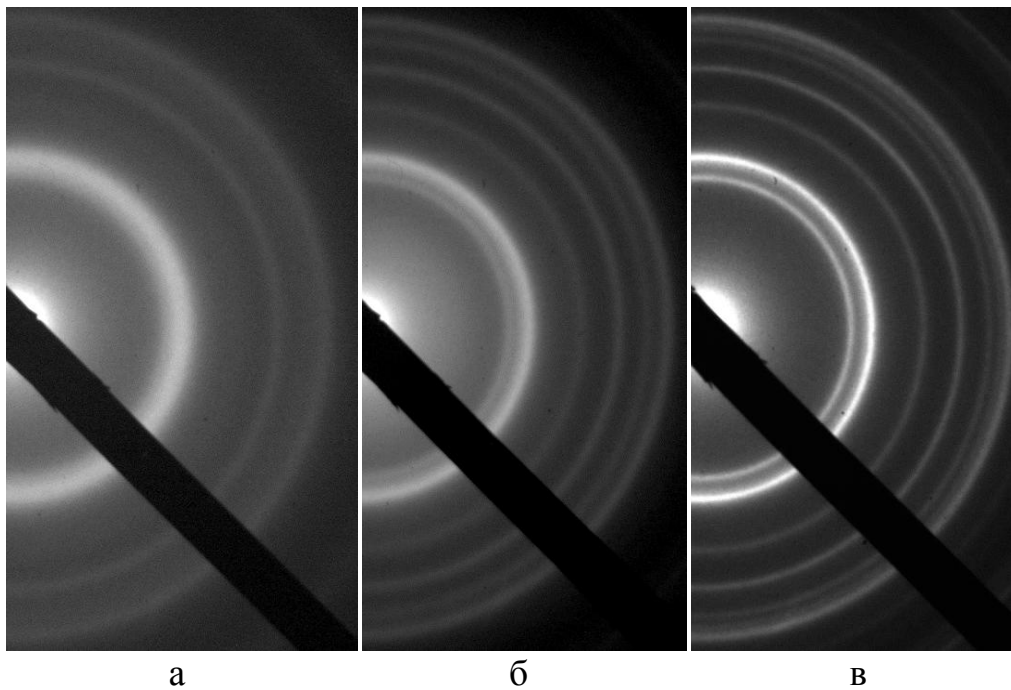


Рис. 3.2. Електронограма зразка Ru(50)/П при температурі 300 К (а) та після відпалювання до 600 К (б), 900 К (в)

За даною електронограмою (рис. 3.2 (б)) розрахунки будуть не точними, а отже висновки стосовно чистоти проведення експерименту будуть неоднозначними.

Необхідність збільшення температури термообробки до 900 К пов'язана з тим, що після  $T_b = 600$  К структура та, як наслідок, дифракційна картина має все ще дифузний характер. Слід зазначити, що при термовідпалюванні до 900 К або збільшенні температури підкладки до  $T_n = 500$  К утворюється більш виражена, але диспергована структура з середнім розміром кристалітів 16 нм. Збільшуючи товщину зразків без додаткового відпалювання, структура зразка стає лабіринтною та не змінюється під час подальшої термічної обробки. По зміні електронограм від зразка Ru(50)/П до та після відпалювання до  $T_b = 900$  К можна простежити перехід від розмитого гало до системи відносно чітких кілець, що відповідають гексагональній фазі Ru з середніми значеннями параметрів решітки  $a = 0.270$  нм та  $c = 0.430$  нм, що відповідає табличним величинам [94]. Покращення кристалічної структури при термовідпалюванні зразків характерне для всього діапазону товщин одношарових плівок Ru.

Мікроснімки тонкопліткових зразків Ru дають змогу визначити середній розмір зерен, однорідність структури, а також визначити найбільш оптимальні умови отримання чистих, безоксидних зразків. Нами було встановлено, що при потраплянні кисню на щойносконденсовану плівку Ru відбувається утворення оксидної фази рутенію  $\text{RuO}_2$ , який має відмінні властивості у порівнянні з чистими плівками Ru. На рисунку 3.3 представлена електронограма та відповідна структура плівки оксиду рутенію  $\text{RuO}_2$ .

Подальші зразки з товщиною більше 50 нм були одержані в середовищі з температурою 500 К та в подальшому відпалені до 900 К. На рисунку 3.4 приведена електронограма (а) та кристалічна структура (б) зразка Ru(50)/П після відпалювання до 900 К. За результатами досліджень кристалічної структури зразка Ru(50)/П при температурі  $T_b = 900$  К та  $T_n = 500$  К побудована гістограма залежності  $N = f(L)$  та визначений середній розмір зерен у даній структурі ( $L_{cp}$ ), який склав близько 20 нм та найбільш ймовірний  $L_n$  (рис.3.6).

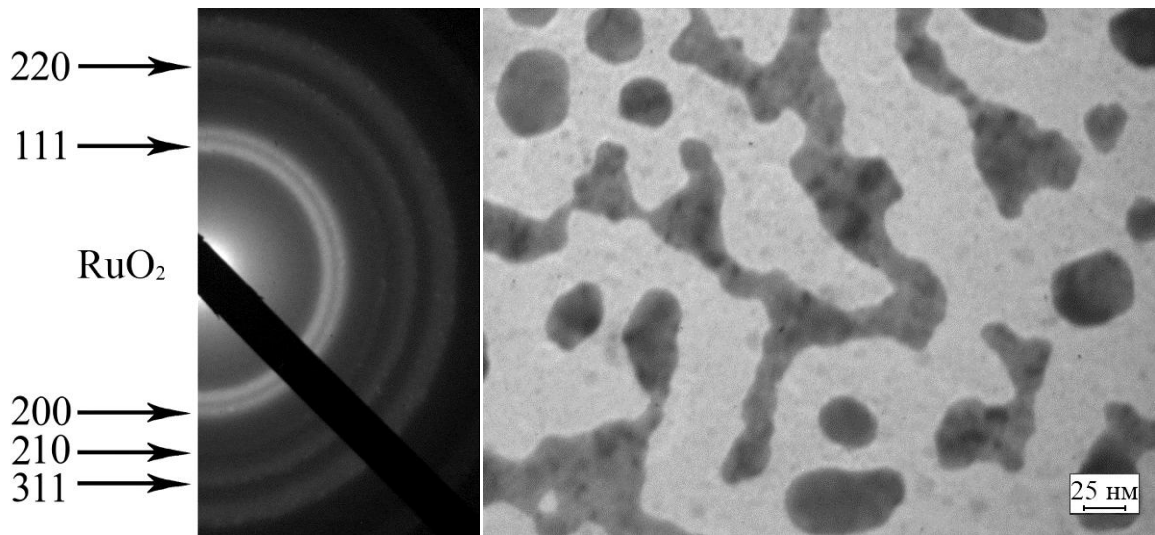


Рис. 3.3. Електронограма та структура плівки оксиду рутенію  $\text{RuO}_2$

При одержанні зразків на підігріту підкладку спостерігається значне збільшення розмірів зерен (у 4 рази) і як наслідок чітко розділення кілець дифракційної картини (рис. 3.4). Отримані мікроснімки структури та електронограми добре узгоджуються з результатами досліджень робіт [10,12,15,18]. За результатами електронографічних досліджень зразка  $\text{Ru}(50)/\text{П}$  були проведені розрахунки параметрів  $a$  та  $c$ . Результати розшифровки електронограми наведені в таблиці 3.1.

Досліджуваний зразок ( $\text{Ru}(50)/\text{П}$ ) має однофазний склад, що відповідає ГЦП-Ru з параметрами решітки близькими до табличних значень. Оксидна фаза  $\text{RuO}_2$  повністю відсутня. Отже, отриманню більш чистих, безоксидних одношарових плівок Ru сприяє підігрів підкладки в діапазоні температур  $T_{\text{п}} = 400 - 600 \text{ K}$ .

Аналізуючи мікроснімки кристалічної структури зразків за різних товщин слід відмітити, що середній розмір зерен, не сильно залежить від товщини зразка. При товщині зразків  $d = (10-100) \text{ nm}$  одношарові плівки Ru мають нанодисперсну структуру з  $L_{\text{cp}} = (5-15) \text{ nm}$ . У процесі термічного відпалювання, внаслідок процесів рекристалізації, кристалічна структура набуває лабіринтну форму. Середній розмір зерна при цьому не перебільшує 20 nm.



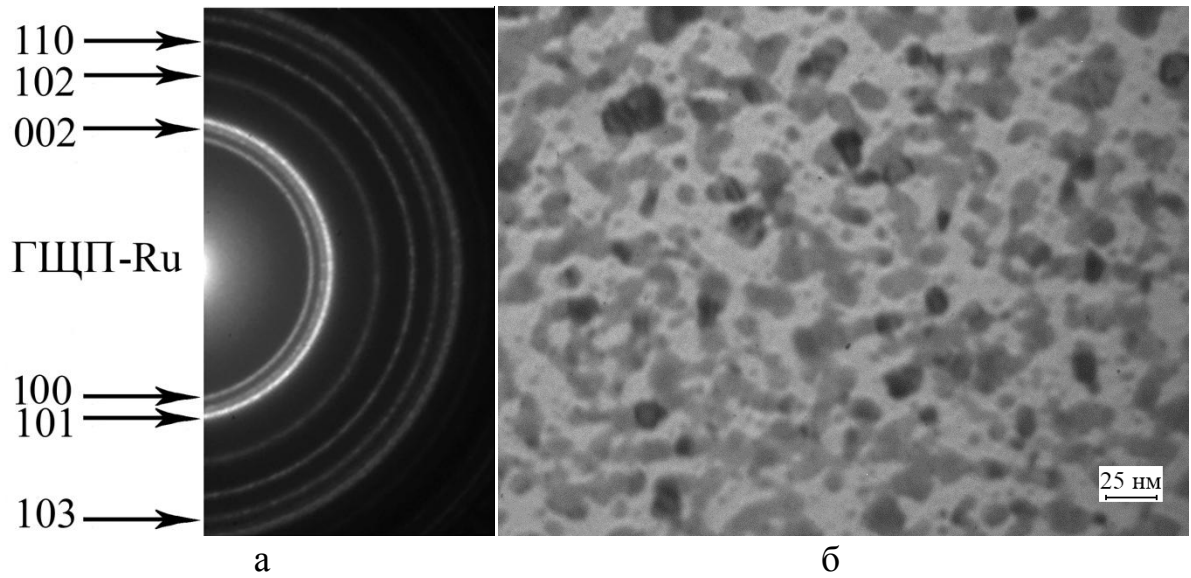


Рис. 3.4. Електронограма (а) та кристалічна структура (б) зразка Ru(50)/П після відпалювання до  $T_{\text{в}} = 900$  К при осадженні за  $T_{\text{п}} = 500$  К. У дужках вказана товщина в нм

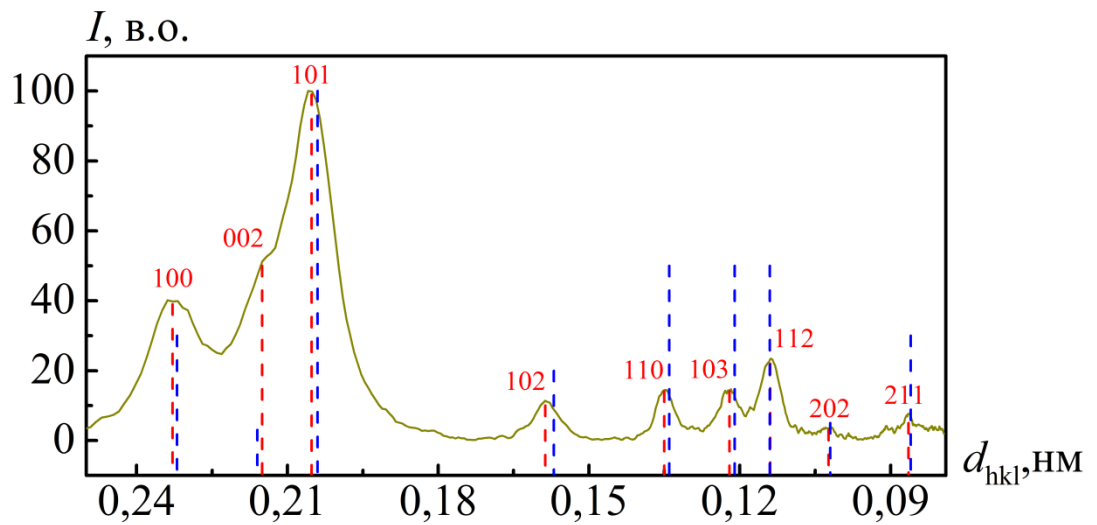


Рис. 3.5. Дифракційні спектри зразка Ru(50)/П після відпалювання до  $T_{\text{в}} = 900$  К при  $T_{\text{п}} = 500$  К. — експериментальні дані, — табличні дані згідно [94]

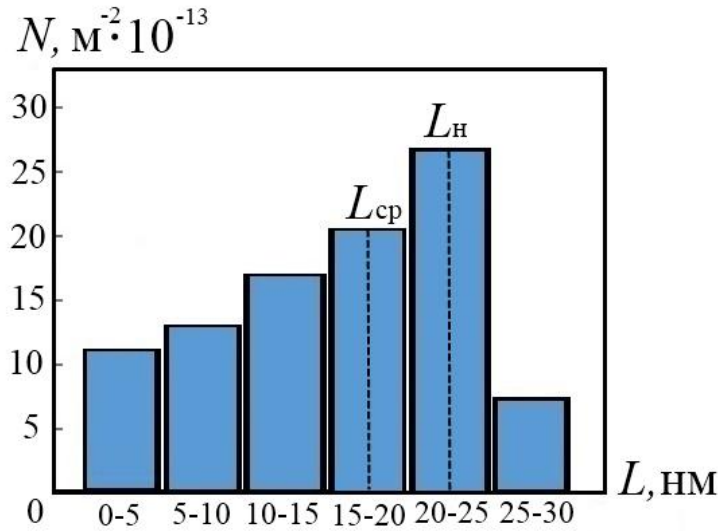


Рис. 3.6. Гістограма залежності  $N = f(L)$  зразка Ru(50)/П при температурі  $T_b = 900$  К та  $T_n = 500$  К

Таблиця 3.1

**Фазовий склад зразка Ru(50)/П після відпалювання до  $T_b = 900$  К**

№ п/п	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	hkl	Фаза	a, нм	c, нм
1	Ср	0.2330	100	ГЦП	0,2668	0,4286
2	Ср	0.2151	002	ГЦП	0,2683	0,4281
3	ДС	0.2040	101	ГЦП	0,2664	0,4288
4	Ср	0.1562	102	ГЦП	0,2698	0,4301
5	Ср	0.1340	110	ГЦП	0,2680	0,4305
6	Ср	0.1181	103	ГЦП	0,2661	0,4280
		$a_0(\text{Ru})=0,2686$ нм	$c_0(\text{Ru})=0,4272$ нм			
		$\bar{a}(\text{Ru})=0,2675$ нм	$\bar{c}(\text{Ru})=0,4290$ нм			
Табличні значення параметрів для Ru взяті з роботи [94]						
ДС – дуже сильна, С – сильна, Ср – середня						

Одним із недоліків методу просвічувальної електронної мікроскопії є те, що даний метод не дозволяє отримати тривимірне зображення поверхні тонкоплівкових зразків. Використовуючи метод ПЕМ можна зробити аналіз геометричних розмірів кристалітів тільки у горизонтальній площині. У зв'язку з цим у роботі були проведені додаткові дослідження морфології поверхні отриманих тонких плівок Ru з використанням методу атомно-силової мікроскопії.

Для виявлення у досліджуваних одношарових плівках Ru домішкових атомів був проведений аналіз елементного складу енергодисперсійним методом. Чистота отриманих зразків є вкрай важливою з точки зору достовірності інтерпретації результатів досліджень електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових приладових систем.

Згідно результатів досліджень отриманих методом ЕДА було підтверджено, що сформовані одношарові плівки Ru мають хімічний склад: 100 ат. % Ru. На спектрах, що представлені на (рис. 3.7) фіксуються лише піки, що відповідають металу Ru, а також піки C, що належать матеріалу скло вуглецевої підкладки, яка була використана при дослідженнях. Домішкові елементи на спектрах відсутні.

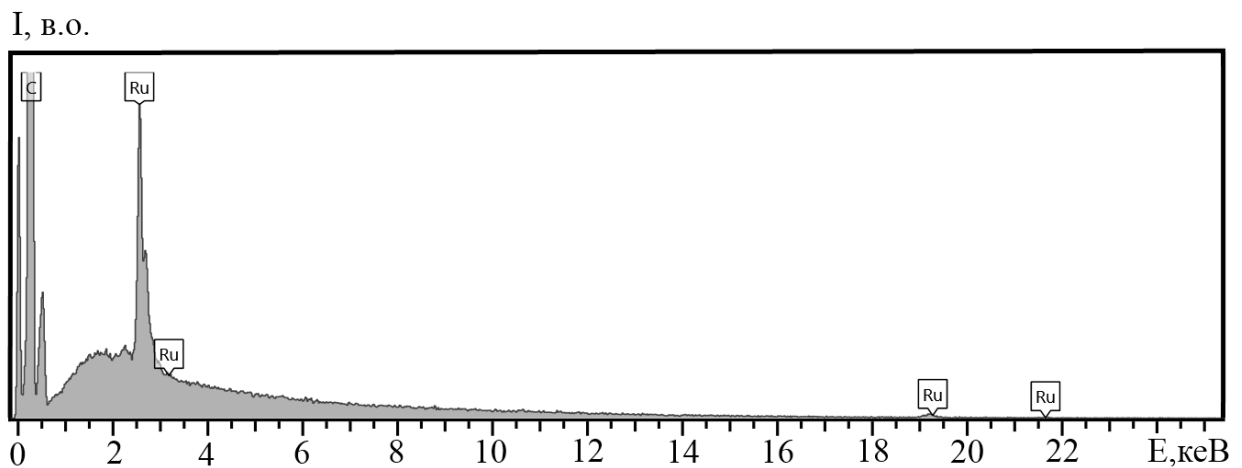


Рис. 3.7. Енергодисперсійний спектр для плівки Ru(50)/П

На рисунку 3.8 приведені АСМ знімки поверхні свіжосконденсованої (рис. 3.8 (а,в)) та відпаленої до температури 900 К (рис. 3.8 (б, г)) одношарових плівок Ru товщиною  $d = 10$  і 40 нм у режимі топографії. Аналізуючи отримані зображення, можна відмітити, що шорсткість поверхні збільшується при збільшенні товщини плівок. Про це свідчать результати розрахунків величини шорсткості поверхні  $h$ , яка при зростанні  $d$  від 10 до 40 нм збільшується ( $h = 2$  нм для свіжосконденсованого зразка при  $d = 10$  нм та  $h = 4$  нм – при  $d = 40$  нм). Порівнюючи даний результат з даними просвічувальної електронної мікроскопії, можна зробити висновок, що зростання шорсткості поверхні пов'язано хоч і не значним, але все ж зростанням середнього розміру кристалітів при збільшенні товщини. Це підтверджує і аналіз профілів АСМ зображень, які власне і дають можливість оцінити морфологію поверхні зразків у трьох вимірах (рис. 3.9 та 3.10). Після температурної обробки шорсткість поверхні зразків зростає, що пов'язано зі збільшенням середнього розміру зерен під час відпалювання ( $h = 4$  нм при  $d = 10$  нм та  $h = 9$  нм при  $d = 40$  нм).

### 3.2 Електрофізичні властивості тонких плівок Ru [8]

Оскільки величина питомого опору є одним із параметрів, який визначає як електрофізичні, так і магніторезистивні властивості плівкових систем, то однією з задач даної роботи було встановлення особливостей процесів заліковування дефектів та розмірних ефектів у величину питомого опору  $\rho$  та температурного коефіцієнту опору  $\beta$  для плівок Ru. Аналіз літературних даних показав, що для одношарових зразків густина, загальна площа дефектів на межах зерен залежить від температури підкладки  $T_{\text{п}}$  під час конденсації, що впливає на величину  $\rho$  сформованих зразків. Однак лише епізодично вивчається вплив розмірного фактору на величину  $\rho$ ,  $\beta$  та енергію заліковування дефектів. У той же час систематичні дослідження фізичних властивостей плівкових приладових структур металів VIII групи вказують на те, що розмірний ефект відіграє значну роль та впливає на їх робочі характеристики.

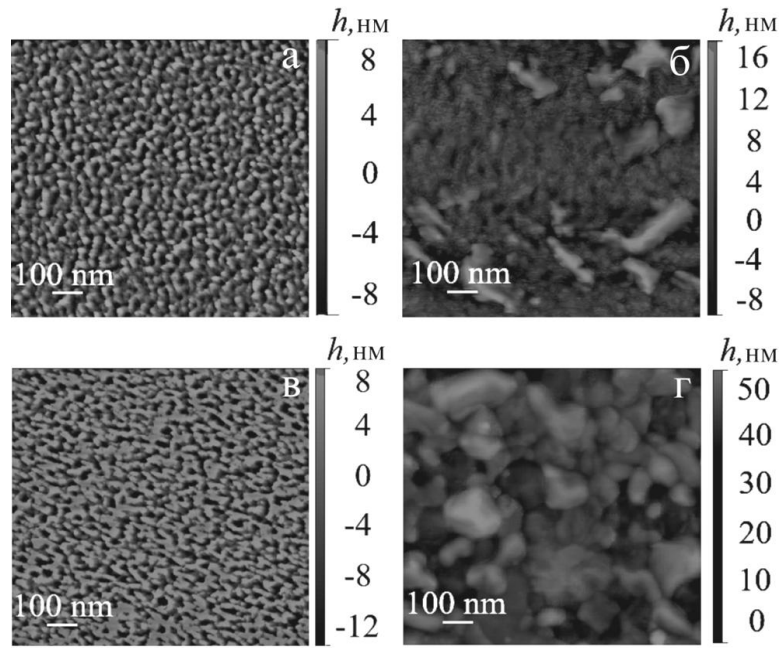


Рис. 3.8. АСМ зображення поверхні плівок Ru (10) (а, б) та Ru (40) (в, г) до (а, в) та після відпалювання до 900 К (б, г)

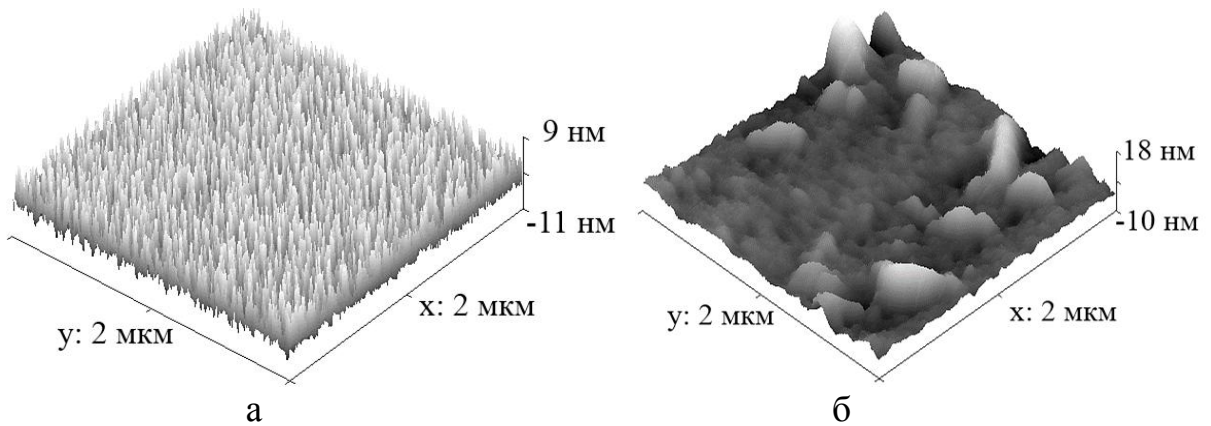


Рис. 3.9. АСМ тривимірна модель зображення зразка Ru(10)/П до (а) та після відпалювання (б) за температури 900 К. Область сканування  $2 \text{ мкм}^2$

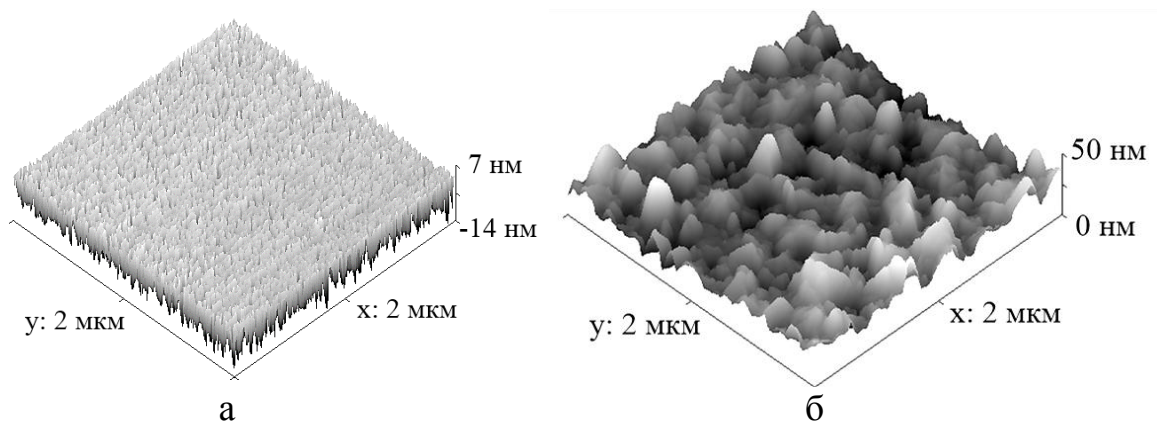


Рис. 3.10. АСМ тривимірна модель зображення зразка Ru(40)/П до (а) та після відпалювання (б) за температури 900 К. Область сканування  $2 \text{ мкм}^2$

Для стабілізації електрофізичних властивостей зразки, в яких вивчався РЕ, відпалювались у вакуумі за схемою "нагрівання - охолодження" до температури 800 К. Температура відпалювання вибиралась таким чином, щоб вона була дещо вищою від температури фазового переходу у плівках Со [96], у поєднанні з яким будуть формуватися приладові структури. Це дає підстави стверджувати, що вибраний режим відпалювання дає змогу вивчати електрофізичні властивості систем з урахуванням змін у фазовому складі. Для повної стабілізації електрофізичних властивостей у заданому діапазоні температур проводився повторний цикл нагрівання-охолодження зі сталою швидкістю 5 К/хв.

У процесі стабілізації електрофізичних властивостей плівок нами спостерігалось незворотне зменшення їх питомого опору, що, згідно з [81], обумовлено заліковуванням структурних дефектів. Це дозволило вивчити спектр дефектів кристалічної будови плівок у залежності від їх товщини та за однакових фізико-технологічних умов конденсації (швидкість осадження, температура підкладки, вакуумні умови). Типові криві зміни опору плівок рутенію в діапазоні товщин від 10-100 нм для двох циклів термостабілізації наведені на рисунках 3.11 та 3.12.

Як видно з рисунку 3.11 та 3.12 характер температурної залежностей питомого опору залежить від товщини зразків. Для плівок з товщиною  $d \leq 30$  нм під час першого циклу відпалювання можна визначити лише 2 характерні ділянки: на першій спостерігається зростання  $\rho$  в температурному інтервалі від 300 до 420 К, а на другій – монотонне зменшення опору при збільшенні  $T_v$  до 800 К. При збільшенні товщини до 90 нм характер залежності  $\rho(T)$  змінюється. Як видно з риунку 3.2 (а) на першому циклі нагрівання можна виділити ділянку, на якій спостерігається значне зростання питомого опору з виходом на насичення, у інтервалі температур від 340 до 800 К при  $d(\text{Ru}) = 90$  нм, а у випадку  $d(\text{Ru}) = 100$  нм – (380-800) К. Зміна характеру температурних залежностей питомого опору швидше за все пов'язана з відмінністю структури сформованих плівок. Згідно робіт [15-18, 26-27] зразки з товщиною до 30 нм скоріш за все мають неоднорідну структуру з великою

кількістю пор та щілин, а при товщині близько 100 нм відбувається формування суцільної плівки. Враховуючи, що зразки отримувались за однакових технологічних умов ці зміни пов'язані саме з особливостями росту плівок Ru на підкладці, а не зі змінами швидкості конденсації.

У процесі охолодження на першому циклі та при повторних циклах термообробки спостерігається близька до лінійної залежність  $\rho(T)$  для всього інтервалу температур і товщин.

При цьому слід зауважити, що їх питомий опір при повторному охолодженні опір зразків змінюється не суттєво, що свідчить про стабілізацію властивостей вже після другого циклу. Процес термостабілізації для плівок Ru призводить до зменшення величини питомого опору порівняно з зразками після конденсації у 1,58-2,22 разів.

Величина  $\rho$  має порядок  $10^{-7}$  Ом·м для інтервалу товщин від 10 до 100 нм, що узгоджується з даними представленими у роботах [15-18] для плівок Ru отриманих методами магнетронного розпилення та атомарного осадження на підкладки SiO<sub>2</sub> підігріту до 900 К.

Значення питомого опору плівок при першому і другому відпалюваннях згідно з теорією Венда були використані нами для розрахунку параметрів структурних дефектів в зразках. Для обробки експериментальних результатів використовувалась спеціально розроблена програма, яка дозволяла проводити апроксимацію одержаних кривих згладжуючим сплайном та знаходити першу похідну в кожній точці кривої. У таблиці 3.2 показано, як змінюється величина питомого опору та енергії активації при зміні товщини досліджуваних зразків, а також величина  $F_0$ , числове значення якої пропорційне концентрації дефектів у плівках. Розмірна залежність енергії, при якій на залежностях  $F_0(E)$  спостерігаються характерні максимуми представлена на рисунку 3.13.

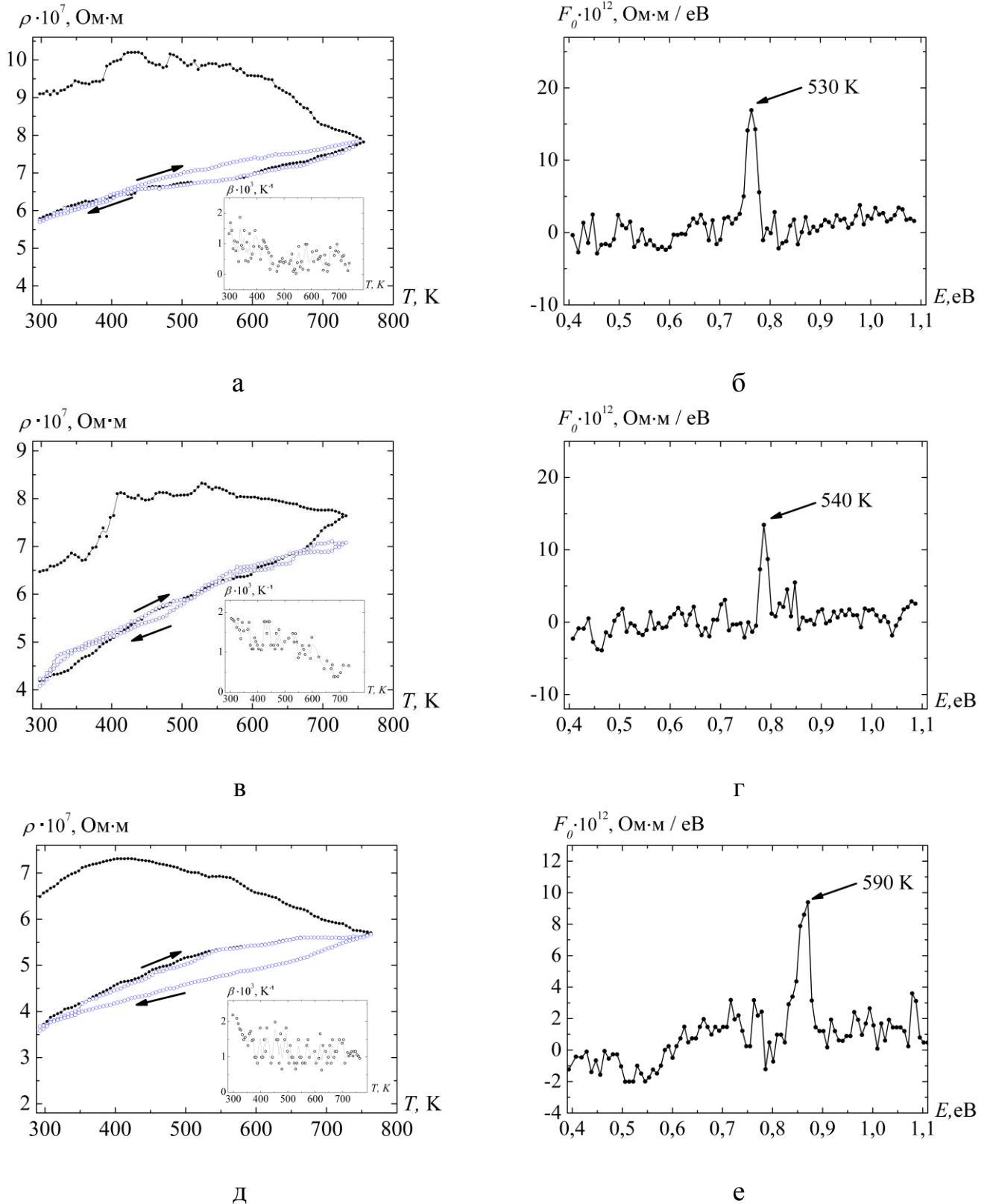


Рис. 3.11. Температурні залежності питомого опору і ТКО (на вставках) для двох термостабілізаційних циклів та спектри дефектів кристалічної ґратки плівок Ru(10) (а, б), Ru(20) (в, г), Ru(30) (д, е). В дужках вказана товщина в нм, а стрілками вказані основні енергетичні максимуми



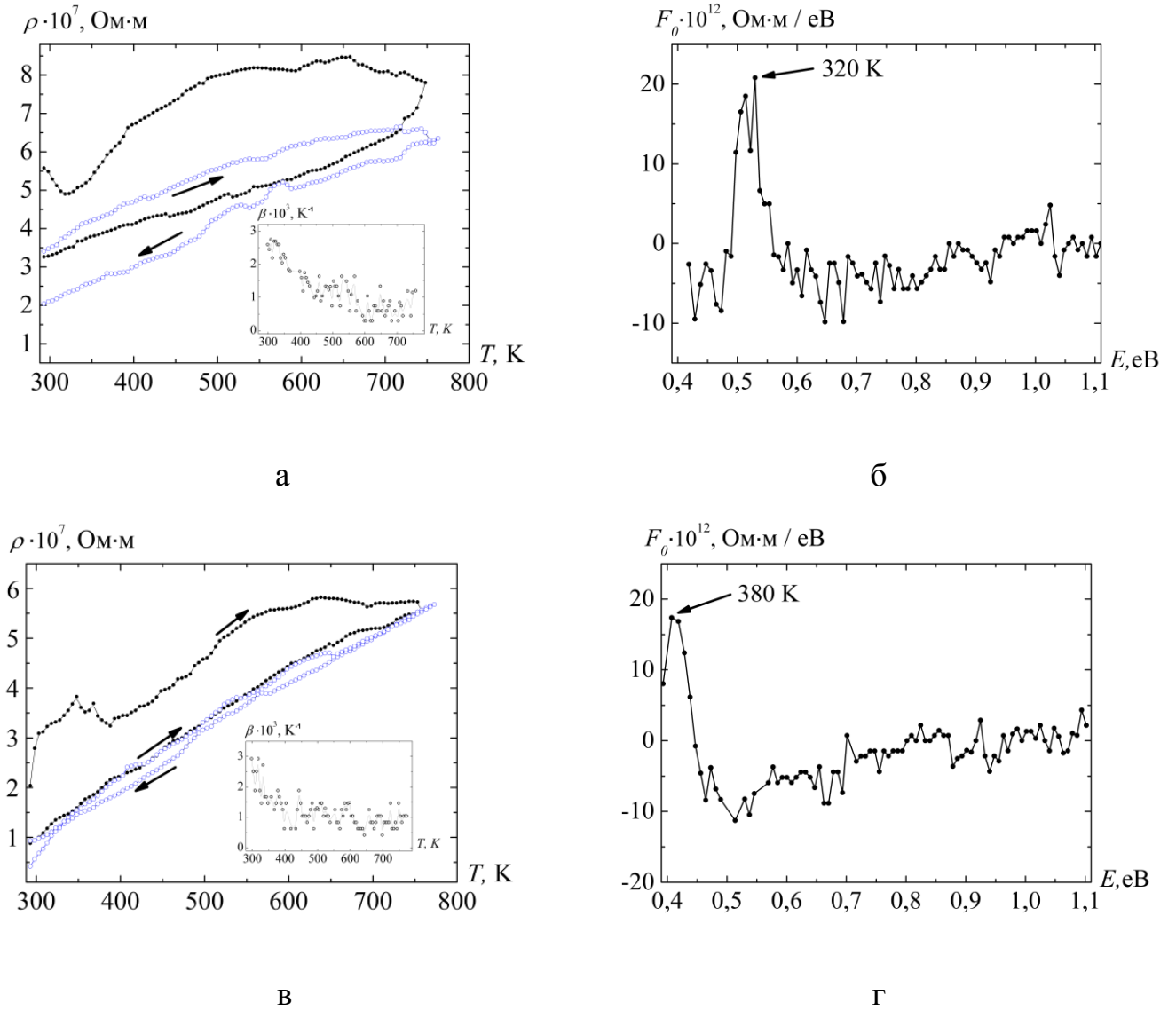


Рис. 3.12 Температурні залежності питомого опору і ТКО (на вставках) для двох термостабілізаційних циклів та спектри дефектів кристалічної ґратки плівок Ru(90) (а, б), Ru(100) (в, г). В дужках вказана товщина в нм, а стрілками вказані основні енергетичні максимуми

Таблиця 3.2

**Зміна питомого опору та енергій активації заліковування дефектів  
плівок Ru після першого термостабілізуючого циклу**

$d$ , нм	10	20	30	40	60	90	100
$\rho_1/\rho_2$	1,58	1,54	1,8	1,71	1,93	1,75	2,22
$\Delta\rho$ , Ом·м	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$E$ , еВ	0,77	0,78	0,87	0,68	0,59	0,54	0,43
$F_0$ , (Ом·м)/еВ	$18 \cdot 10^{-12}$	$14 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-12}$	$13 \cdot 10^{-12}$	$16 \cdot 10^{-12}$	$17 \cdot 10^{-12}$	$21 \cdot 10^{-12}$

Зупинимося докладніше на аналізі одержаних результатів. Як видно з рисунків 3.11 (б,г,е) та 3.12 (б,г) функція розподілу  $F_0(E)$ , як правило, має один максимум. Напівширина максимуму складає приблизно 0,03-0,09 еВ і дещо збільшується зі збільшенням товщини зразків. Це добре узгоджується з висновками теорії Венда [81]. Так, згідно з цією теорією деформація кристалічної ґратки, що має постійну енергію відпалювання повинна відтворюватись як дифузна крива з шириною приблизно  $2kT$ . При температурі відпалювання 380 К напівширина дорівнює 0,09 еВ; 320 К – 0,08 еВ; 590 К – 0,05 еВ; 540 К – 0,04 еВ; 530 К – 0,03 еВ згідно експериментальних даних для зразків з товщиною 100, 90, 30, 20 та 10 нм відповідно.

Звертає на себе увагу той факт, що структурні дефекти для зразків з товщиною  $d < 30$  нм та  $d > 90$  нм характеризуються різними значеннями  $E_m$ . У першому випадку  $E_m$  досягає значення 0,87 еВ, а у другому не перевищує 0,54 еВ. На нашу думку, це пов'язано зі змінами внеску меж зерен в процесі заліковування дефектів при термовідпалюванні. Для тонких плівок Ru, структура яких характеризується наявністю пор та щілин, для активації заліковування дефектів вакансійного типу в кристалах та на порах необхідно

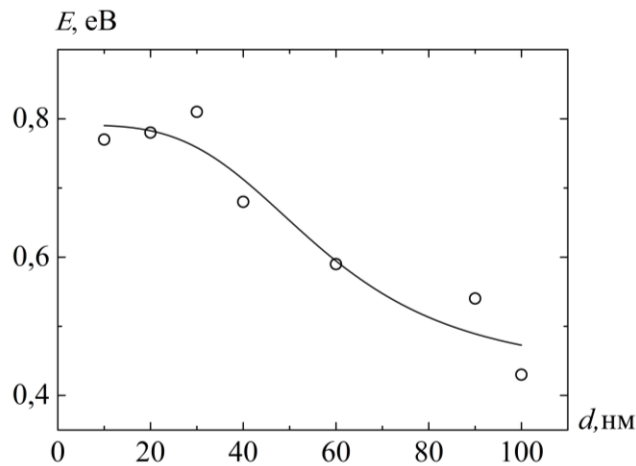


Рис. 3.13. Залежність енергії заліковування дефектів від товщини плівок рутенію

затратити більшу енергію для подолання енергетичного бар'єру металева частинка (або кристал)/вакуум. При збільшенні товщини зразків внаслідок формування суцільної структури енергія активації дефектів вакансійного типу у кристалах зменшується. Аналізуючи, як впливає зміна товщини на величину  $F_0$  необхідно зазначити її значення у максимумах для структурних дефектів зразків різної товщини, які складним чином залежать від неї. Для пояснення змін  $F_0$  з товщиною необхідно провести додаткові мас-спектрометричні дослідження вмісту у зразок домішкових атомів газів (кисню, азоту, водню та вуглецю), які створюють комплекси «вакансія-домішка». Можна припустити, що в плівках Ru має місце процес заліковування дефектів за рахунок рекомбінації пар «вакансія-міжвузольний атом», який захоплений із залишкової газової атмосфери. Так, наприклад, підвищена концентрація атомів газів у плівках хрому, міді та кобальту зі сторони підкладки спостерігалась безпосередньо методом мас-спектрометрії вторинних іонів у роботі [97]. На мас-спектрах фіксуються максимуми, які обумовлені елементами залишкової атмосфери, перш за все  $H_2$  та  $N_2$ . У [98] також показано, що плівки хрому, які одержані методом терморезистивного випаровування при кімнатній температурі, вміщують біля 3 ат. % O і 5 ат. % C. Утворення стійких комплексів «вакансія – атом газу (кисень)» спостерігалось також у плівках міді [99]. Не виключено, що деякі дефекти у плівках Ru, які спостерігались також у плівках

хрому, міді та кобальту, дійсно є комбінованими дефектами вакансія – міжвузольний атом металу, як і припускається в теорії Венда [81].

Згідно методики, описаної у другому розділі роботи, на основі експериментальних даних для  $\rho$  на другому циклі охолодження проводилися розрахунки диференціального та інтегрального коефіцієнтів питомого опору за співвідношеннями 2.3 та 2.4. Температурні залежності  $\beta$  представлені на вставках рисунків 3.11 (а, в, д) та 3.12 (а, в). Узагальнені графіки залежностей  $\rho(d)$  та  $\beta(d)$  для інтегрального ТКО зведені на рисунку 3.14.

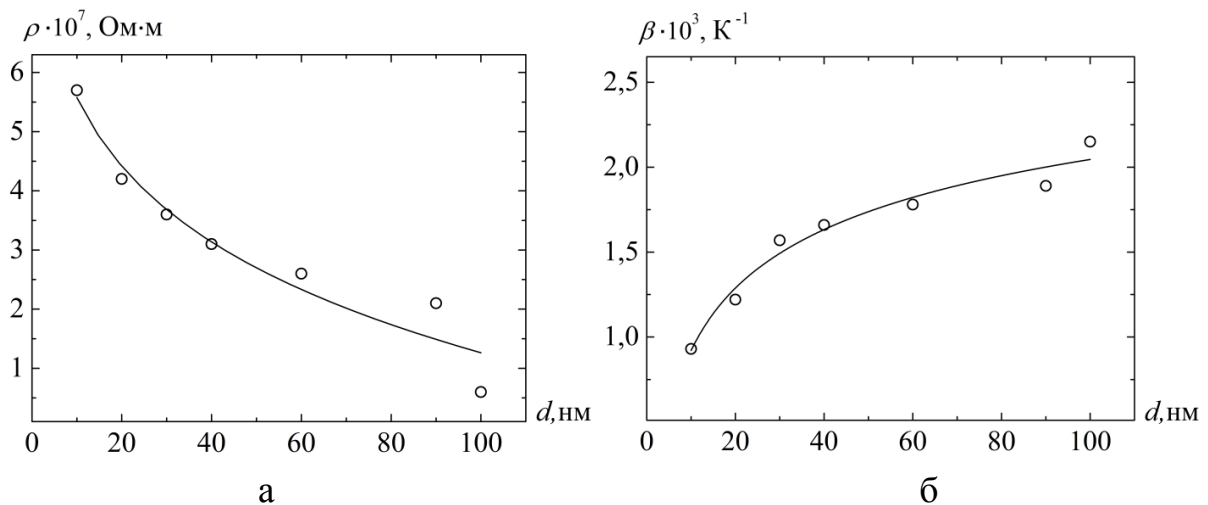


Рис. 3.14 Розмірні залежності  $\rho(d)$  (а) та  $\beta(d)$  (б) для інтегрального ТКО зразків Ru в діапазоні товщин від 10 до 100 нм

Зазначимо, що для плівок Ru величина питомого опору падає при зростанні товщини в той час, як величина ТКО зростає. Це узгоджується з поняттям про  $\beta$ , згідно якого температурний коефіцієнт опору є величиною обернено пропорційною питомому опору [100]. Даний характер розмірної залежності  $\rho$  і  $\beta$  є типовим для однокомпонентних плівок металів. Провівши екстраполяцію товщин плівок на нескінченність було одержано асимптотичні значення  $\rho_\infty$  і  $\beta_\infty$ , які дорівнюють  $1 \cdot 10^{-7}$  Ом·м та  $2 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>. Аналіз результатів терморезистивних досліджень дає змогу визначити можливі сфери застосування Ru в області мікро- та наноелектроніки при побудові нанорозмірних нанорозмірних елементів сенсорної техніки, радіоапаратури, датчиків магнітного поля тощо [41-43].

### 3.3 Розрахунок параметрів електроперенесення

У тонких металевих плівках електрофізичні властивості великою мірою визначаються зовнішнім та внутрішнім розмірними ефектами (РЕ). Класичний зовнішній розмірний ефект (ЗРЕ) виникає за умови, коли зовнішні поверхні зразка починають відігравати істотну роль у розсіюванні носіїв електричного заряду. Дана ситуація є можливою за умови коли середня довжина вільного пробігу електронів провідності в об'ємі зразка (СДВП) по порядку величини співпадає з його лінійними розмірами. Зі зменшенням температури вплив електрон-фононного розсіювання зменшується і, як наслідок, величина СДВП зростає. У випадку металевих пластин або дротів за таких умов їх зовнішні межі обмежують СДВП та діють як центри ефективного розсіювання носіїв заряду. Як наслідок значення питомого опору  $\rho$  буде залежати від товщини (або діаметру) зразка. Також ЗРЕ у електропровідності має місце у тонких металевих плівках в інтервалі проміжних температур, вплив якого істотно збільшується із зменшенням товщини конденсату.

Функція  $f(\alpha)$  характеризує провідність (опір) нескінченного за розміром полікристалічного металевого зразка і виражається співвідношенням:

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho_g} = f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left| 1 + \frac{1}{\alpha} \right| \cong \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2, & \alpha \ll 1 \\ \frac{3}{4\alpha} - \frac{3}{5\alpha^2}, & \alpha \gg 1. \end{cases} \quad (3.1)$$

Значення  $\alpha \ll 1$  відповідає ситуації, коли розмір кристалітів  $L \gg \lambda_0$ , або межі зерен є майже прозорими для електронів ( $R \ll 1$ ). Відповідно  $\alpha \gg 1$  – дрібнозернистій структурі зразка ( $L \ll \lambda_0$ ), або значенням коефіцієнта розсіювання носіїв заряду на міжкристалічних межах, що відповідає умові  $(1-R) \ll 1$ .

Найбільший внесок у теоретичне вивчення внутрішнього розмірного ефекту був зроблений групою французьких вчених Тельє, Тоссе і Пішар, які запропонували та обґрунтували моделі ефективної довжини вільного пробігу,

лінеаризовану, ізотропного розсіювання та тривимірну модель. Дані моделі отримали найширше застосування при визначенні параметрів електроперенесення за експериментальними даними розмірної залежності питомого опору і ТКО (рис. 3.14). Надалі розглянуті співвідношення моделей ТПІ, які були використані для визначення параметрів електроперенесення.

У випадку виконання умови  $L > d$ , співвідношення для ТКО в рамках лінеаризованої моделі ТПІ має вигляд:

$$\beta d \cong \beta_g d - \beta_g \lambda_0 (1-p) H(\alpha), \quad (3.2)$$

де  $\beta$  – ТКО плівки;

$\beta_g$  – ТКО плівки при  $d \rightarrow \infty$ , або масивного зразка з таким же типом дефектів та їх концентрацією, які і у плівці;

$H(\alpha)$  – табульована функція, яка в інтервалі значень  $\alpha = 0 \div 10$  змінюється від  $H(0) = 0,370$  до  $H(10) = 0,022$ .

Основні співвідношення моделі ізотропного розсіювання носіїв заряду на межах кристалітів, що можуть бути використані при довільному відношенні між  $d$  та  $L$ , мають вигляд:

$$\beta^{-1} d \cong \beta_g^{-1} \cdot d + \frac{3}{8} \beta_0^{-1} \lambda_0 \ln(p^{-1}), \quad (3.3)$$

$$\beta_g \beta_g^{-1} \cong \left[ 1 + 1,45 L^{-1} \lambda_0 \ln(r^{-1}) \right]^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\frac{R}{1-R} \cong 0,97 \ln(r^{-1}), \quad (3.5)$$

$$\frac{R}{1-R} = \frac{2(1-r)}{1+r}, \quad (3.6)$$

де  $r$  – коефіцієнт проходження електроном або діркою меж зерен.

Слід відмітити, що співвідношення (3.5) може бути використане при  $r > 0,3$ , а вираз (3.6) є дійсним при довільних значеннях  $r$ .

Лінеаризована модель та модель ізотропного розсіювання приблизно однаково описують вплив на електрофізичні властивості розсіювання носіїв

заряду на межах кристалітів, але по-різному враховують вплив розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях. В останньому випадку модель ізотропного розсіювання є більш ефективною. Розрахунок параметрів електроперенесення за співвідношеннями моделей ТТП був проведений з використанням експериментальних залежностей ТКО від товщини, перебудованих в координатах  $\beta d$  від  $d$  (у випадку лінеаризованої моделі) або в координатах  $\beta^{-1}d$  від  $d$  (модель ізотропного розсіювання). З тангенсу кута нахилу отриманих залежностей знаходиться значення  $\beta_g$ . За величиною відрізка, що відсікається на вісі ординат (точка D на рис. 3.15), у випадку лінеаризованої моделі, можна визначити усереднене по всім товщинам значення  $\lambda_0(1-p)$ , а у випадку використання моделі ізотропного розсіювання –  $\lambda_0 \ln(p^{-1})$ . Визначивши величину відрізків, можна розрахувати три з чотирьох невідомих параметрів електроперенесення ( $\lambda_0$ ,  $r$ ,  $R$  і  $p$ ).

Розглянемо результати розрахунку параметрів електроперенесення з використанням лінеаризованої моделі та моделі ізотропного розсіювання ТТП за даними експериментальної розмірної залежностей ТКО для плівок Ru (дослідження електрофізичних властивостей проводилось у інтервалі товщин (10-100) нм). Рисунок 3.15 ілюструє графіки залежностей у координатах  $\beta d$  від  $d$  та  $\beta^{-1}d$  від  $d$ . Таблиця 3.3 ілюструє отримані результати розрахунків параметрів електроперенесення в рамках лінеаризованої моделі.

На відміну від лінеаризованої, модель ізотропного розсіювання може бути використана для довільного співвідношення між товщиною і середнім розміром зерна. Поряд з цим вона дозволяє розрахувати значення коефіцієнта проходження межі зерна  $r$ . Аналіз співвідношень (3.3-3.6) показує, що вони дають можливість знайти величини  $\beta_g$ ,  $\lambda_0$ ,  $r$  та  $R$ , але для цього одним із перелічених параметрів необхідно задатись. У нашому випадку це можна зробити, скориставшись даними про величину СДВП у дифузному наближенні поверхневого розсіювання.

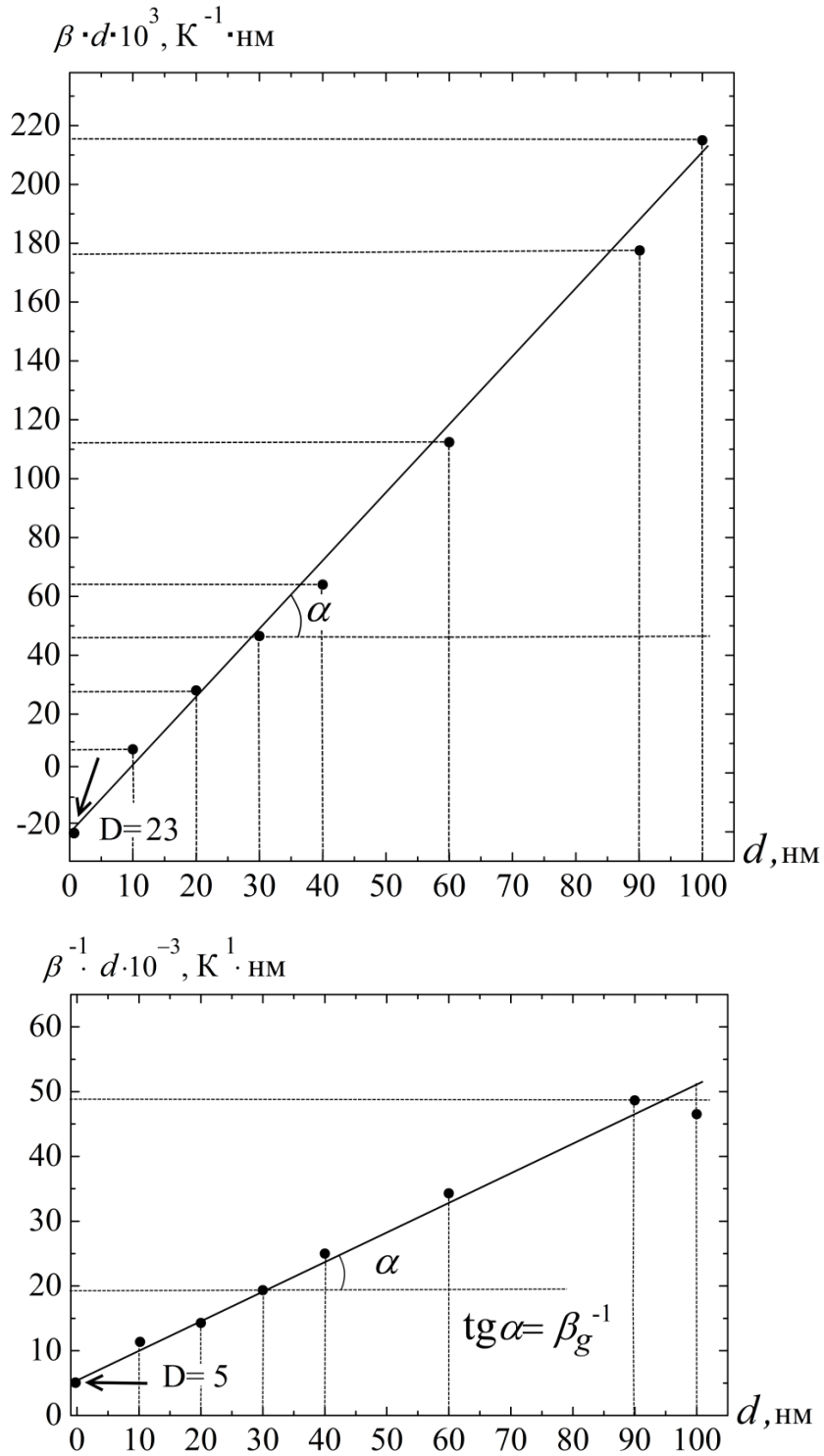


Рис. 3.15 Залежність  $\beta d$  (1) та  $\beta^{-1}d$  від товщини для плівок Ru. D – точка перетину прямої з віссю ординат

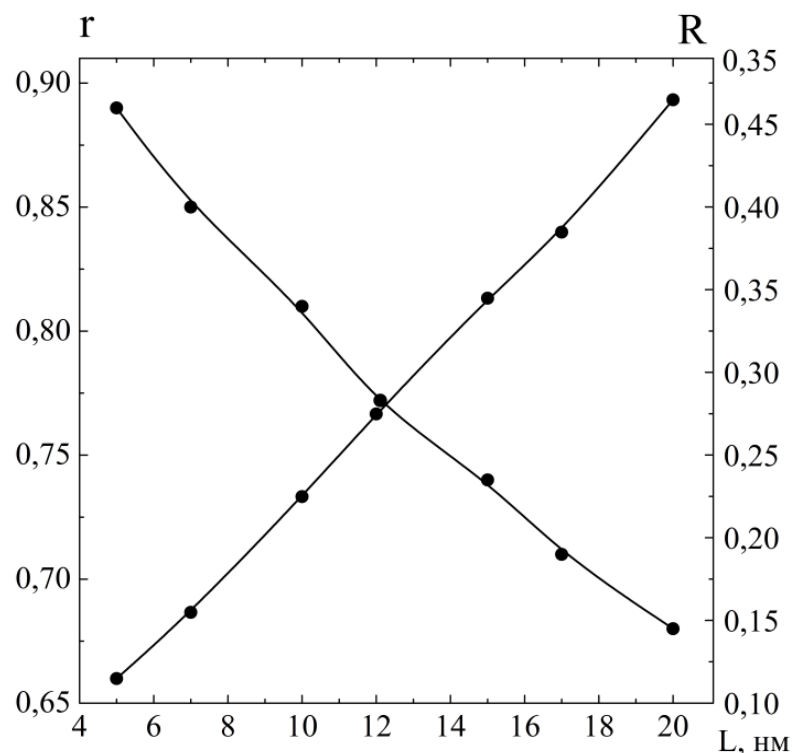


Аналіз результатів досліджень кристалічної структури тонких плівок Ru, показав, що середній розмір зерен  $L$ , хоч і несуттєво, але залежить від товщини зразків (дані наведені у 3.1). А саме, було показано що при збільшенні  $d$  з 10 до 100 нм відбувається відповідне зростання  $L$  з 5 до 20 нм. Ці дані були використанні при розрахунках коефіцієнта проходження межі зерна  $r$  та коефіцієнта відбиття на межі зерен  $R$ . У результаті розрахунків було отримано, що  $\beta_g = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ;  $R = 0,12$ ;  $r = 0,89$  і  $p = 0,1$  за умови якщо  $\lambda_0 = 27 \text{ нм}$ , а  $L = 5 \text{ нм}$ . Для  $L = (5-20) \text{ нм}$  зазначені вище параметри змінюються у межах:  $R = 0,12-0,47$  і  $r = 0,68-0,89$ . На основі цих даних будувалися розмірні залежності  $r$  і  $R$ . Результати розрахунків наведені в таблиці 3.4, а графіки  $R(d)$  та  $r(d)$  представлені на рисунку 3.17.

Таблиця 3.3

**Параметри електроперенесення для плівок Ru, що визначені  
з використанням лінеаризованої моделі**

$\beta_g \times 10^3, \text{ K}^{-1}$	$\alpha$	$f(\alpha)$	$H(\alpha)$	$\lambda_0(1-p), \text{ нм}$	$R$
2,4	0,65	0,52	0,35	27	0,12

Рис.3.17. Залежність  $R$  та  $r$  від середнього розміру зерна у плівках Ru

Таблиця 3.4

### Параметри електроперенесення для плівок Ru

$d$ , нм	$L$ , нм	Лінеаризована модель		Ізотропна модель		
		$\beta_{\infty} \times 10^3, K^{-1}$	$\lambda_0(1-p)$ , нм	$p$	$R$	$r$
10-100	5-20	2,4	27	0,11	0,12-0,47	0,68-0,89

З приведених на рис. 3.17 даних спостерігається збільшення коефіцієнта  $R$  з ростом середнього розміру зерна, в той час, як коефіцієнт проходження  $r$  зменшується. Тут можна відмітити ще раз лише те, що моделі ТТП дають коректний результат, якщо  $L$  не залежить від  $d$ .

Застосування лінеаризованої моделі для розрахунку параметрів електроперенесення носить оцінюючий характер на відміну від ізотропної, яка може бути використана для таких зразків. Асимптотичні співвідношення ТТП є послідовними і дозволяють коректно проводити обробку експериментальних результатів. Вони майже однаково ефективно описують зерномежове розсіювання і по-різному поверхневе. Деяка відмінність у результатах пояснюється тим, що вони не враховують реальну структуру кристалів. Загальним недоліком використаних вище моделей є те, що вони не враховують анізотропію кристалів, яка характерна для реальних плівкових зразків.

### Висновки до розділу 3

1. Необхідною умовою формування тонких плівок ГЦП-Ru без слідів оксидної фази є товщина зразка  $d > 10$  нм та послідовна термообробка до  $T_b = 900$  К. При цьому параметри решітки складають  $a = (0,270 \pm 0,001)$  нм та  $c = (0,430 \pm 0,001)$  нм, що є близько до табличних значень для масивного Ru.

2. Установлено, що при товщині зразків  $d = (10-100)$  нм одношарові плівки Ru, як правило, мають нанодисперсну структуру з  $L_{cp} = (5-15)$  нм, яка у процесі термовідпалювання до 900 К, внаслідок протікання процесів рекристалізації набуває лабіринтну форму. Значення середнього розміру зерен при цьому не перевищують 20 нм.

3. Методом ЕДА підтверджено, що сформовані одношарові плівки Ru мають хімічний склад 100 ат. % Ru з відповідними піками на спектрах від металу Ru. Наявність піку від С пояснюється використанням скловуглецевої підкладки під час проведення досліджень. Відсутність домішкових елементів на спектрах дає змогу стверджувати про високу чистоту проведення експерименту.

4. Згідно досліджень АСМ шорсткість поверхні зразків Ru збільшується зі збільшенням товщини плівок від 10 до 40 нм у межах  $h = (2 - 4)$  нм відповідно, що пов'язано із зростанням середнього розміру кристалітів. Температурна обробка до 900 К сприяє послідовному збільшенню параметру  $h$  до 4 та 9 нм (за товщини 10 та 40 нм).

5. Процес термостабілізації плівок Ru у інтервалі товщин 10 - 100 нм призводить до незворотнього зменшення величини питомого опору у порівнянні із щойносконденсованими зразками у 1,58-2,22 разів відповідно. Величина  $\rho$  має порядок  $10^{-7}$  Ом·м, а величина  $\beta$   $10^{-3}$  К<sup>-1</sup>.

6. Структурні дефекти для зразків з товщиною до 100 нм характеризуються різними значеннями енергій активації заліковування дефектів  $E_m$  і лежать у межах (0,4 - 0,9) еВ, що пов'язано зі змінами внеску меж зерен в процесі заліковування дефектів під час термічної обробки. При цьому  $E_m$  є величиною обернено пропорційною товщині зразка.

7. У випадку тонких плівок Ru в інтервалі товщин (10-100) нм та середнім розміром зерен в межах від 5 до 20 нм характерним є збільшення коефіцієнта відбиття на межі зерен  $R$  з ростом середнього розміру зерна, в той час коли коефіцієнт проходження  $r$  зменшується.

## РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН, ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Co I Ru

Тонкоплівкові системи на основі Co і Ru згідно [101] мають стабільні магнітні властивості і можуть бути використані для створення функціональних структур спінтроніки зокрема в основі функціональних синтетичних антиферромагнітних шарів у структурах спін-клапанів. Це значно спрощує виготовлення металевих спін-клапанів для сучасної гнучкої та функціональної електроніки. Для їх успішного застосування при виготовленні, наприклад, спінового транзистора чи магнітної пам'яті, необхідно досконало дослідити структурний та фазовий стан дво- та багатошарових плівкових систем на основі Ru і Co у широкому діапазоні товщини та робочих температур.

Однією з необхідних умов для отримання простих нанорозмірних пристроїв спін-клапанного типу за схемою «1 магнітний робочий шар / немагнітний шар / 2 магнітний робочий шар» для потреб сучасної функціональної та гнучкої електроніки є забезпечення стабільності інтерфейсу між магнітними та немагнітними шарами. Традиційне застосування тонких немагнітних шарів Cu [102], Ag [103] або Au [104] для розділення робочих шарів магнітних компонент Co, Fe або сплавів на їх основі супроводжується проблемами, що виникають внаслідок: інтенсивної конденсаційно-стимульованої та теплової дифузії між цими шарами, руйнування інтерфейсів та утворення неупорядкованих твердих розчинів. У результаті магнітні шари втрачають здатність до орієнтованої намагніченості і структура перестає функціонувати в якості спін-клапану. Дане явище було досліджено авторами робіт [102, 104-106] на прикладі металевих псевдо-спін клапанних конструкцій. Розв'язанням цієї проблеми може бути застосування додаткових буферних тонких шарів між робочими шарами [107, 108]. Однак слід відмітити, що використання тонких шарів призводить до зниження ефективних показників конструкцій в цілому (мінімальна величина фіксації наявності магнітного поля, швидкодія). Тому автори роботи [109] запропонували методику додаткової

термічної обробки окремих шарів у процесі формування спін-клапанів, хоча це призводить до зниження їх часової стабільності. Альтернативою може бути використання прошарку матеріалу з рідкоземельних металів, наприклад, шару Gd або Dy, як показано у роботах [110, 111]. Згідно з даними [112, 113] надійне розділення шару Co або NiFeCuMo можна досягти завдяки використанню шарів Ru з ефективною товщиною від 0,2 до 3 нм. Структури типу Co/Ru/Co або CoFeB/Ru/CoFeB можуть бути використані для формування синтетичних антиферромагнітних шарів при формуванні спін-клапанів, оскільки вони характеризуються сильною непрямою обмінною взаємодією та перпендикулярною магнітною анізотропією. Проте застосування такого поєднання лімітоване складністю отримання однорідних суцільних кристалічних тонких шарів Ru та обмеженими даними про структурний та фазовий стан дво- та багат шарових плівкових систем на основі Ru, зокрема систем типу Co/Ru/Co. Тому важливим є питання стосовно встановлення оптимальних умов формування плівкових систем на основі Co та Ru з термостійкими інтерфейсами між окремими шарами для утворення простих функціональних металевих конструкцій спін-клапанного типу.

#### **4.1 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси в двошарових системах Co/Ru [114-117]**

Як було зазначено у 3 розділі роботи, кристалічна структура одношарових плівок Ru істотно залежить від товщини зразка. До відпалювання плівок у всьому діапазоні товщин середній розмір кристалітів має порядок близько  $(2 \div 5)$  нм. Після термообробки середній розмір кристалітів збільшується в 3 рази для зразків товщиною понад 30 нм. Для відносно тонких шарів Co товщиною близько 5 нм і менше зразки мають нанодисперсну структуру [94, 118-120], яка є однорідною до і після термовідпалювання (середній розмір кристалітів  $(5 \div 7)$  нм). Аналіз літературних даних показав, що у випадку використання Ru для формування САФ, товщина буферного шару не перевищує 10 нм. У зв'язку з цим нами були проведені дослідження

двошарових структур Ru/Co з різними товщинами магнітного і немагнітного шарів. Товщина шару Ru поступово зменшується у діапазоні від 30 до 5 нм. Результати дослідження кристалічної структури та фазового складу двошарових плівкових систем Co/Ru та його складових компонент у чистому вигляді представлено на рисунку 4.1 та 4.2 відповідно. На рисунку 4.2 представлено розшифровку електронограм зразків Co(30)/П (а), Ru (30) /П (б) та двошарової системи Ru (30) / Co (30) / П (в) відпалених при  $T_B = 600$  К. Відмітимо, що чітку електронограму, яка відповідає ГЦП фазі Ru без слідів оксиду RuO<sub>2</sub>, можна отримати при товщині шару Ru близько 30 нм після відпалювання до 600 К (рис. 4.2 (б)). Обчислені середні значення параметрів решітки є близькими до табличних значень згідно [94] (таблиця 4.1). На електронограмі від зразка Ru(30)/Co(30)/П спостерігаються дві групи ліній, що відповідають фазам ГЦП-Ru та ГЦП-Co з параметрами решітки близькими до табличних значень (рис. 4.2 (в)).

Зменшення товщини шарів Co і Ru до 20 нм, як показано на рисунку 4.3, не вносить змін ні у фазовий склад, ні у характер мікроструктури. Аналізуючи мікроснімки кристалічної структури до (а) і після термовідпалювання до 600 К (б) та 900 К (в) слід зазначити, що у випадку Ru(20)/Co(20)/П при  $T_B = 300$  К середній розмір зерна склав 7 нм, а при  $T_B = 600$  та 900 К отримані значення 16 та 30 нм відповідно. Підвищення температури відпалювання до 1000 К, як у випадку одношарових плівок Ru, так і у випадку двошарових систем на основі Ru і Co, призводить до утворення фази оксиду ГЦК-RuO<sub>2</sub>.

Як і в роботах [12, 18] оксид стає видимим на зображеннях мікроструктури зразків у вигляді кристалітів з темним контрастом розміром до 10 нм. На рисунку 4.4 представлені зображення мікроструктури зразка Ru (5) / Co (20) / П до (а) і після термовідпалювання до  $T_B = 600$  К (б) та 900 К (в) відповідними фрагментами електронограм на вставках. Аналізуючи зображення, можна зробити висновок, що за кімнатної температури формується нанодисперсна структура з вевираженим контрастом і середнім розміром кристалітів  $L = 2-6$  нм.

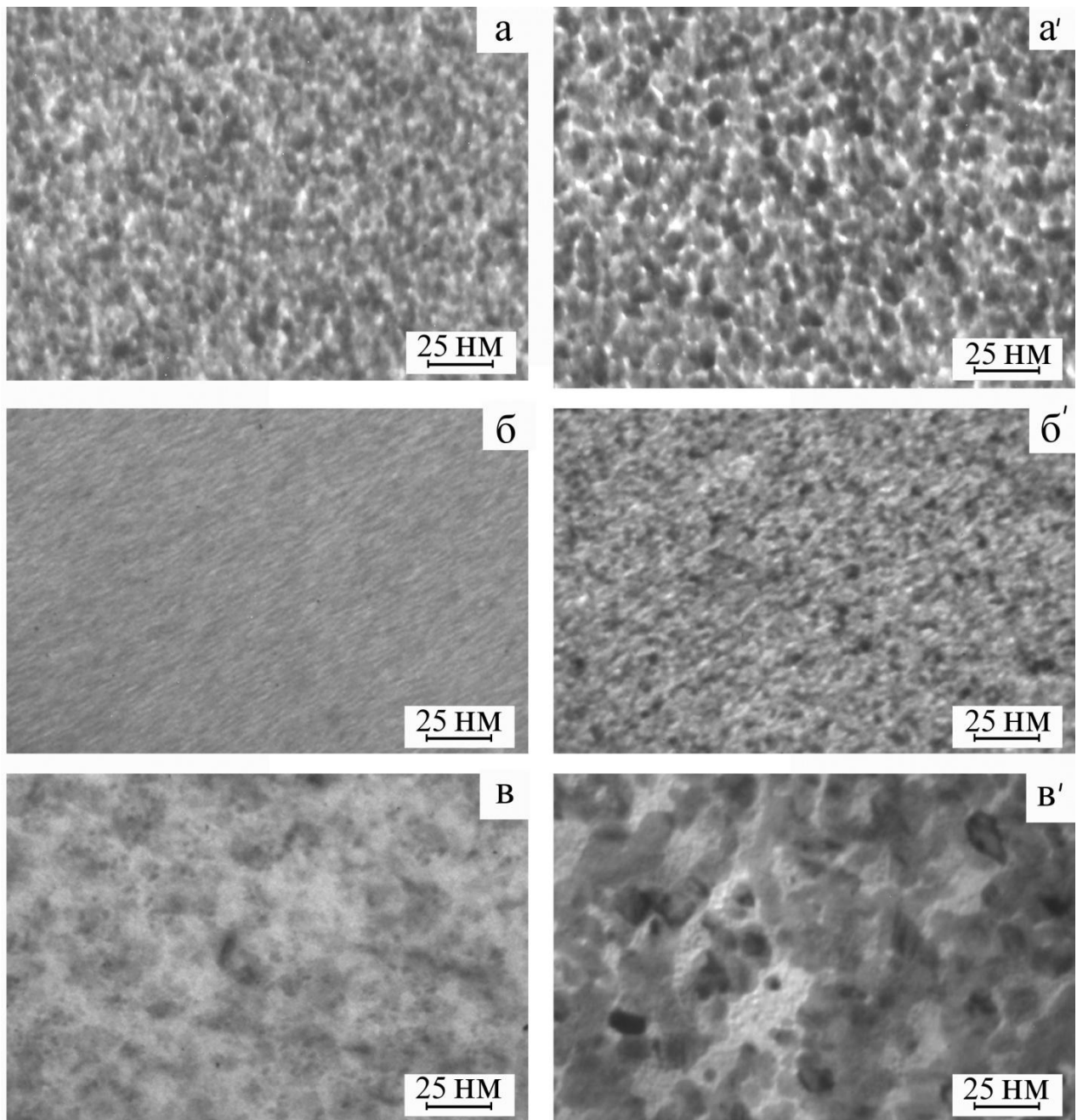


Рис. 4.1. Мікроструктура одношарових плівок Co (30) / П (а, а'), Ru (30) / П (б, б'), двошарових Ru (30) / Co (30) / П (в, в') при  $T_b = 300$  К (а, б, в) і 600 К (а', б', в')

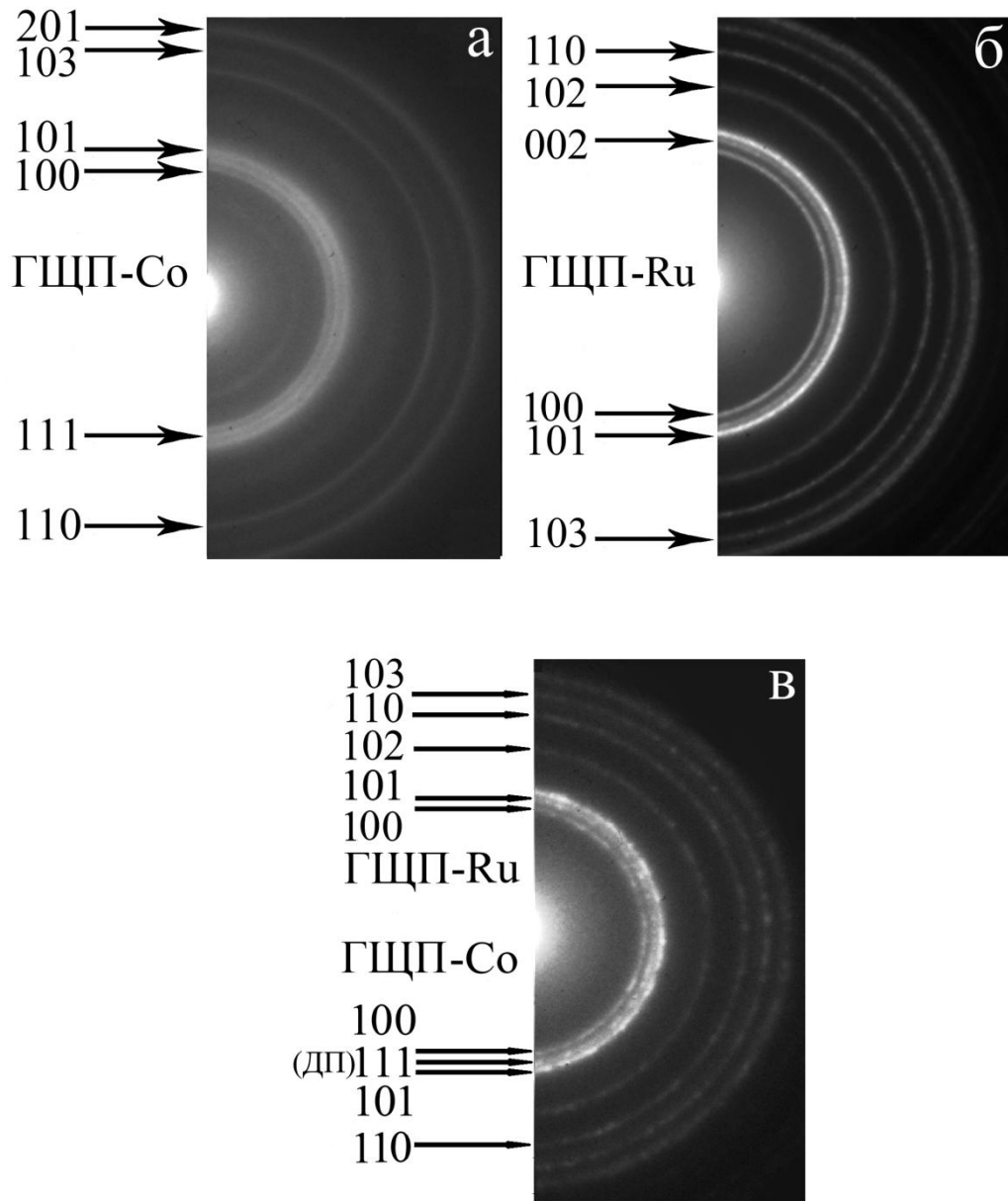


Рис. 4.2. Дифракційна картина зразків Co(30)/П (а), Ru (30)/П (б) і двошарових плівок Ru (30) / Co (30) / П (в) при  $T_b = 600$  К. ДП - дефект пакування



Таблиця 4.1

## Фазовий склад плівкової системи Ru(30)/Co(30)/П після відпалювання до

$$T_{\text{в}} = 600 \text{ К}$$

№ п/п	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	Фаза	$a$ , нм	$c$ , нм
1	Ср	0.2310	100	ГЦП–Ru	0,2668	0,4286
		0.2161	100	ГЦП–Co	0,2494	0,4072
2	Ср	0.2061	111	ГЦК–Co	0,3568	–
			101	ГЦП–Ru	0,2664	0,4288
3	ДС	0.1940	101	ГЦП–Co	0,2546	0,4157
4	Ср	0.1540	102	ГЦП–Ru	0,2698	0,4301
5	Ср	0.1341	110	ГЦП–Ru	0,2680	0,4305
		0.1250	110	ГЦП–Co	0,2500	0,4082
6	Ср	0.1180	103	ГЦП–Ru	0,2661	0,4280
$a_0(\text{Ru})=0,2686$ нм $c_0(\text{Ru})=0,4272$ нм $a_0(\text{Co})=0,2514$ нм $c_0(\text{Co})=0,4105$ нм $\bar{a}(\text{Ru})=0,2701$ нм $\bar{c}(\text{Ru})=0,4290$ нм $\bar{a}(\text{Co})=0,2510$ нм $\bar{c}(\text{Co})=0,4070$ нм Табличні значення параметрів для Co та Ru взяті з роботи [94]						
ДС – дуже сильна, С – сильна, Ср – середня						

Для перевірки відсутності домішкових атомів у досліджуваних зразках додатково був проведений ЕДА, як двошарового зразка так і кожної окремої його компоненти. Результати цих досліджень наведені на рисунку 4.5. Проаналізувавши отримані спектри, можна говорити про повну відсутність домішкових атомів, що є вкрай важливим при формуванні структур спіно-клапанного типу.

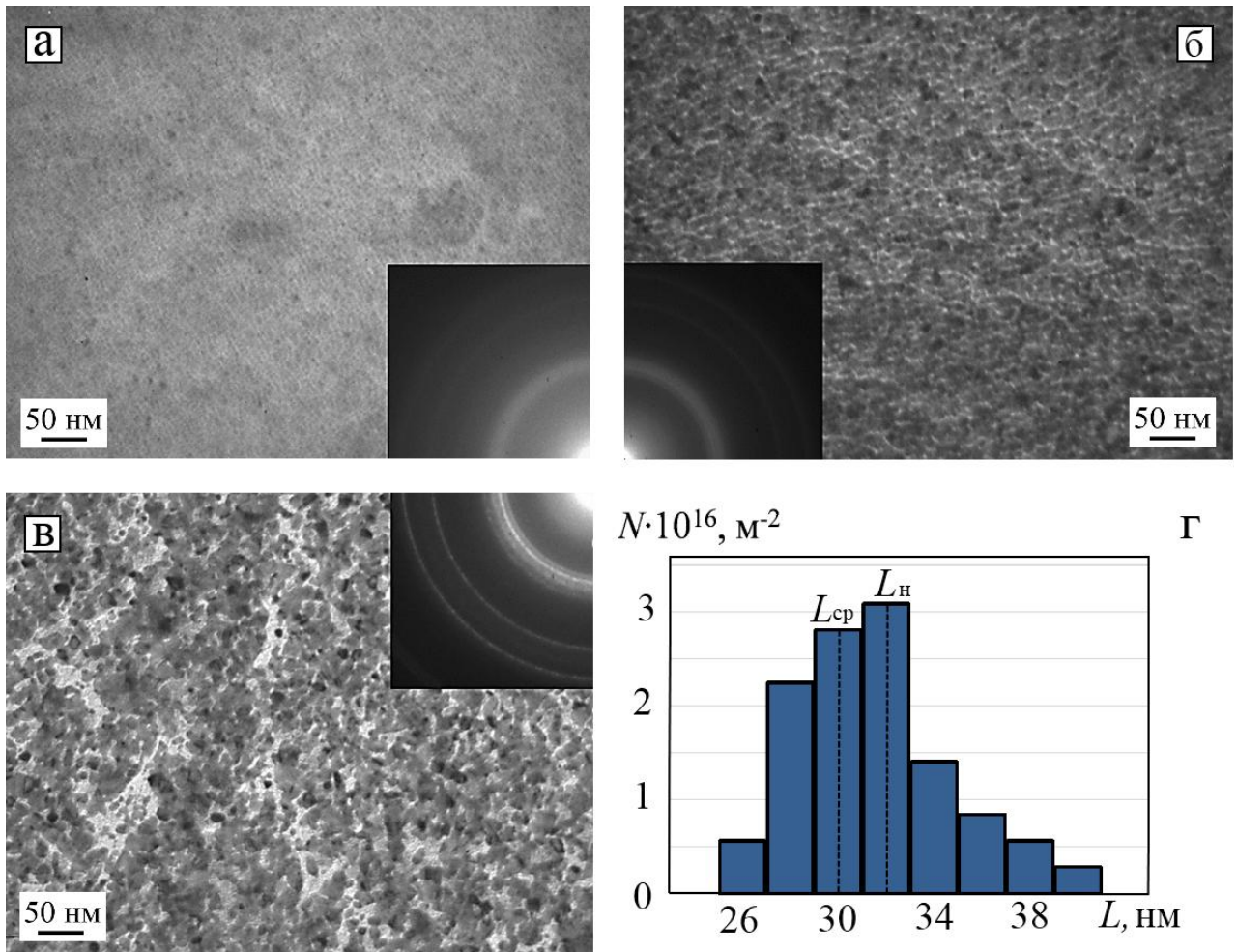


Рис. 4.3. Мікроструктура та електроннограма (на вставці) плівкової системи Ru(20) / Co(20) / П при  $T_{\text{в}} = 300 \text{ К}$  (а),  $600 \text{ К}$  (б) та  $900 \text{ К}$ (в). На позиції (г) представлена гістограма розподілу розміру кристалітів  $L(N)$

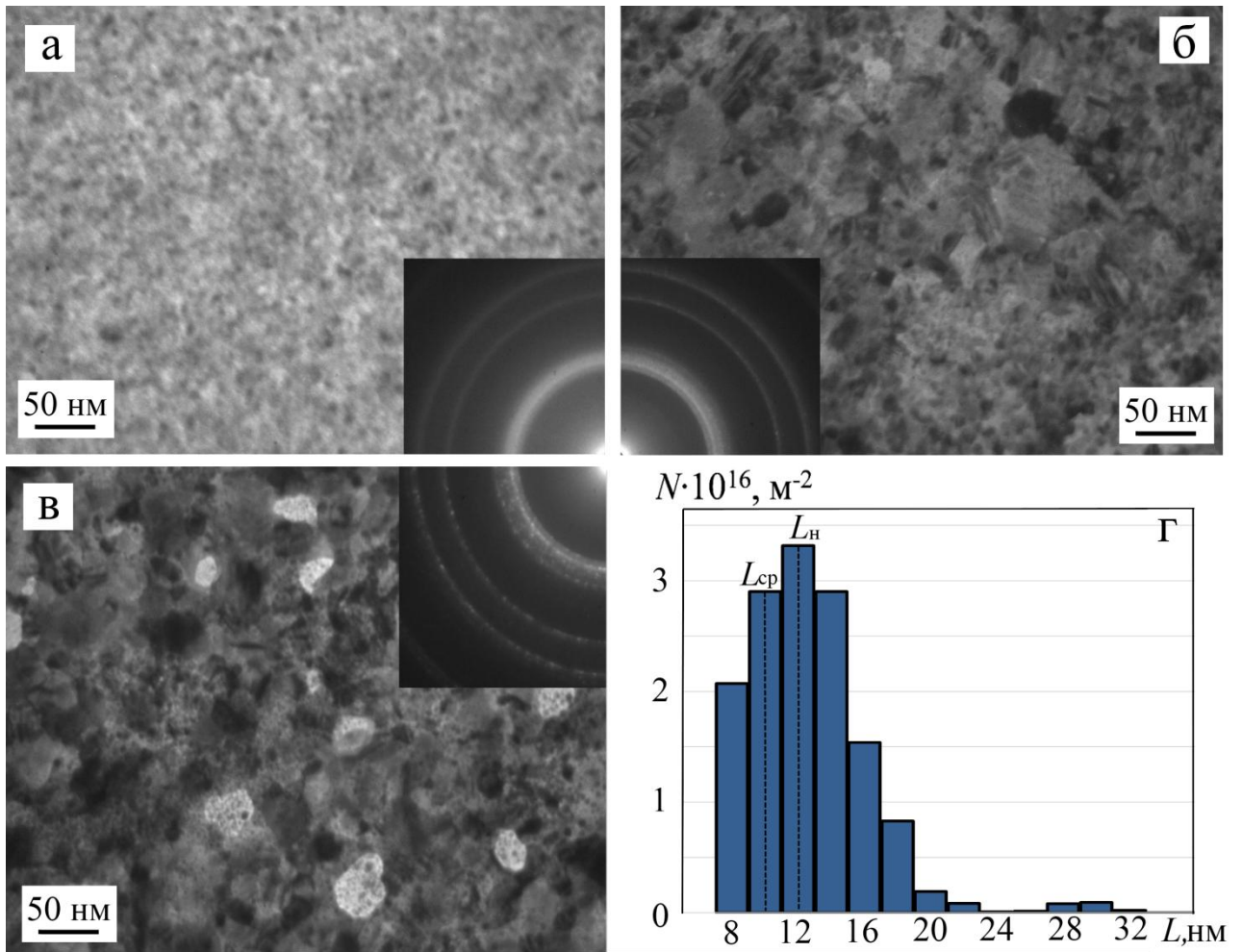
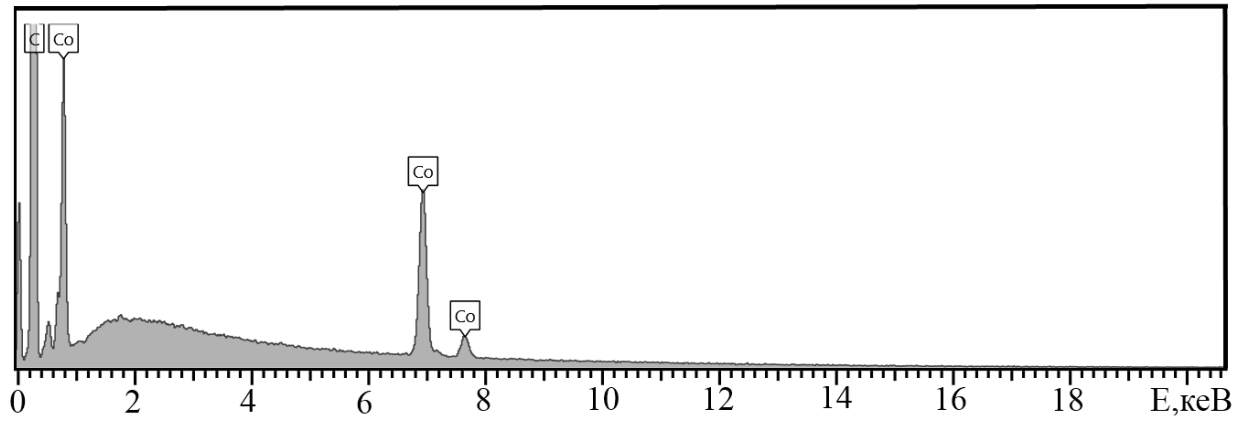
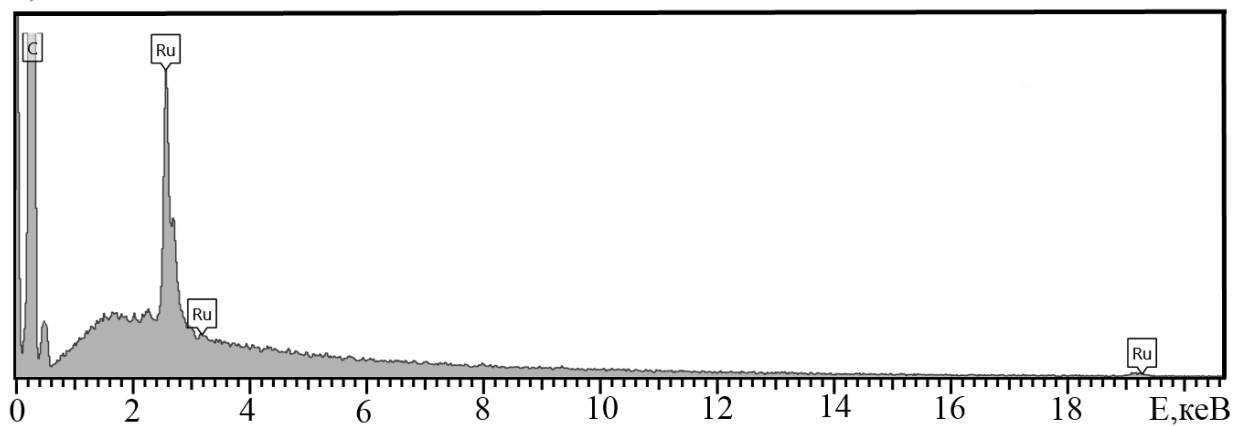


Рис. 4.4. Мікроструктура та електроннограма (на вставці) плівкової системи Ru(5) / Co(20) / П при  $T_v = 300 \text{ K}$  (а),  $600 \text{ K}$  (б) та  $900 \text{ K}$ (в). На позиції (г) представлена гістограма розподілу розміру кристалітів  $L(N)$

I, в.о.



I, в.о.



I, в.о.

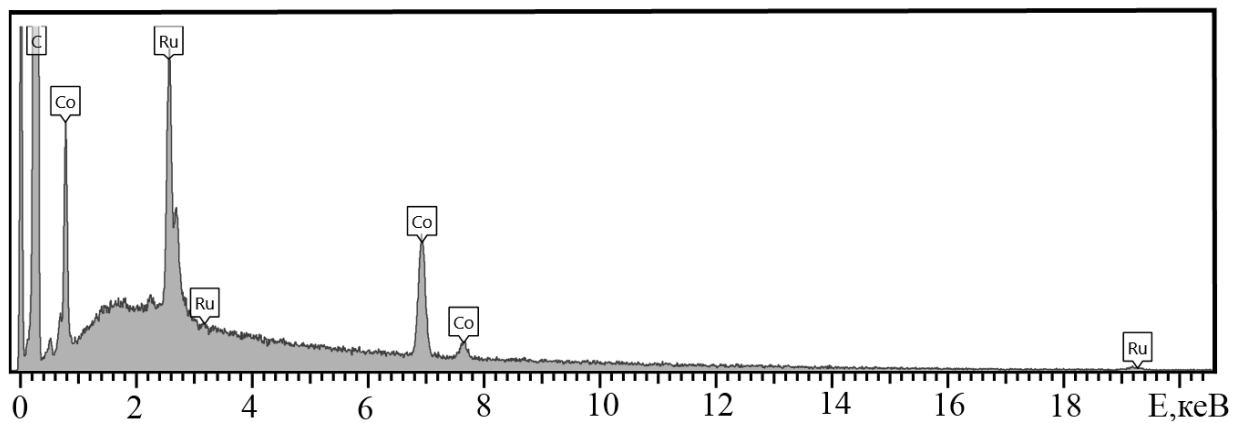


Рис. 4.5. Энергодисперсионные спектры для пленок: Co(30)/П (а), Ru(30)/П (б), Ru(30)/Co(30)/П (в)

У процесі термічної стабілізації та рекристалізації, що виникають під час відпалювання, відбувається компенсація структурних дефектів кристалічної будови (вакансій та меж зерен). Це призводить до значного збільшення середнього розміру кристалітів (до (8-10) нм згідно рис.4.4 (г)), відбувається їх чітке розмежування та відокремлення. На відміну від одношарових плівок Ru з відносно малою товщиною (до 5 нм), у двошарових системах на основі Co і Ru на мікроструктурах спостерігаються чіткі зерна Ru з вираженим контрастом. Це пов'язано з особливостями кристалічної структури шару Co при відпалюванні зразків до температур, вищих, ніж температура поліморфного переходу ГЦП→ГЦК-Co [96].

Зведені результати досліджень фазового складу та особливостей мікроструктури плівкових систем на основі Co і Ru наведено в таблиці 4.2. Нанодисперсною слід вважати структуру, середній розмір зерен якої менше (3 ÷ 5) нм. Такі системи, за своїми властивостями, можна вважати квазіаморфними, хоча вони зберігають взаємодію атомів дальнього порядку у кристалічній решітці. Слід відмітити загальну тенденцію втрати нанодисперсності після термічного відпалювання у системах, які складаються з шарів Ru товщиною більше 30 нм та шарів Co товщиною більше 20 нм.

Автори роботи [95] припускають, що нанодисперсність плівок на основі шарів Ru зумовлена впливом домішок атомів вуглецю, що можуть виступають центрами аморфізації. Ці домішки потрапляють у плівку з поверхні вуглецевої підкладки та вуглецевого тигля під час процесу конденсації електронно-променевим методом, але їх вміст у загальному обсязі плівок недостатній для утворення карбідів у кількості, яка б фіксувалася на електронограмі у вигляді окремих кілець. Зі збільшенням товщини шарів Ru вплив домішок вуглецю зменшується. У випадку двошарових (рис. 4.1 (в,в')) плівок в процесі термічного відпалювання в результаті процесів рекристалізації кристалічна структура набуває лабіринтної форми зі збільшеним контрастом зображення. Середній розмір зерен після відпалювання до 600 К становить близько 16 нм.

Таблиця 4.2

**Особливості мікроструктури одно та двошарових систем на основі Co і Ru**

Плівкова система (нм)	Структурно-фазовий стан		Середній розмір кристалітів, нм	
	$T_b = 300$ К	$T_b = 900$ К	$T_b = 300$ К	$T_b = 600$ К
Co (5) / П	Нанодисперсний ГЦП-Co	ГЦП-Co	2	5
Co (30) / П	ГЦП-Co + ГЦК-Co (ДП)	ГЦП-Co + ГЦК- Co (ДП) + ГЦК- Co	6	8
Co (60) / П			15	20
Ru (5) / П	Нанодисперсний ГЦП-Ru	Нанодисперсний ГЦП-Ru	2	3
Ru (30) / П		ГЦП-Ru	2	7
Ru (60) / П			2	8
Ru (5) / Co (20) / П	Нанодисперсний ГЦП-Ru + ГЦП-Co	ГЦП-Ru+ ГЦП- Co + ГЦК-Co (ДП)	2	6
Ru (20) / Co (20) / П			2	8
Ru (30) / Co (30) / П			3	14
Ru (60) / Co (60) / П			5	16

Для дослідження процесів дифузії між окремими шарами методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) пристроєм MS-7201M метали шарів були сконденсовані на монокристалічні кремнієві пластини розміром  $1 \times 1$  см. Для вивчення впливу термічної обробки на структурні характеристики утворених зразків проведено термовідпалювання у вакуумі (тиск залишкової атмосфери  $10^{-6}$  Па) до 600 К із постійною швидкістю нагрівання та охолодження ( $4 \div 5$ ) К / хв. На профілях дифузійних процесів, представлених на рисунку 4.6 і 4.7 спостерігається зміщення інтерфейсу між шарами (І). Цей зсув є значним і становить ( $20 \div 24$ ) нм у випадку плівкової системи Ru(60)/Co(60)/П (рис. 4.7). Для зразка Ru (30) / Co (30) / П (рис. 4.6) зсув інтерфейсу становить  $\approx (5 \div 12)$  нм, що пояснюється концепцією ефекту Кіркендала [121] та ефекту кратера [122].

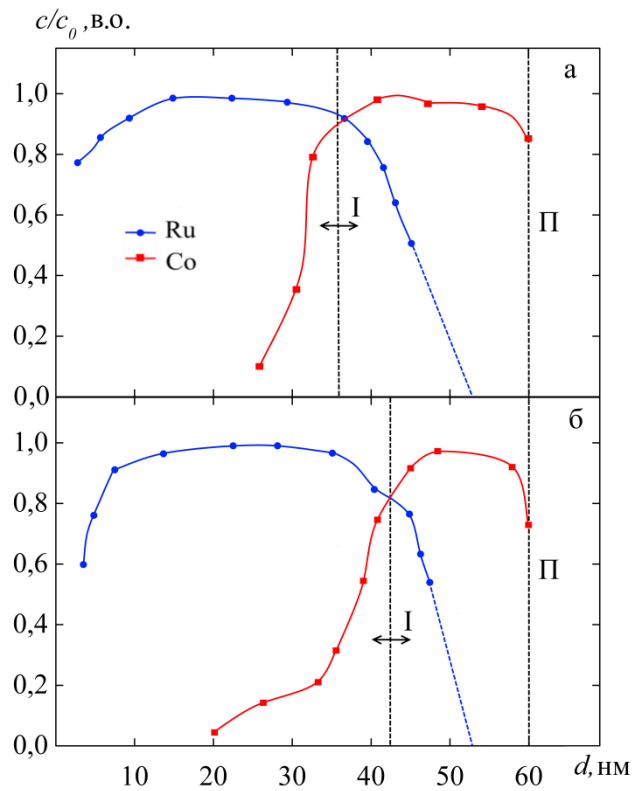


Рис. 4.6. Дифузійні профілі зразка Ru (30) / Co (30) / П до (а) та після відпалювання до 600 К (б)

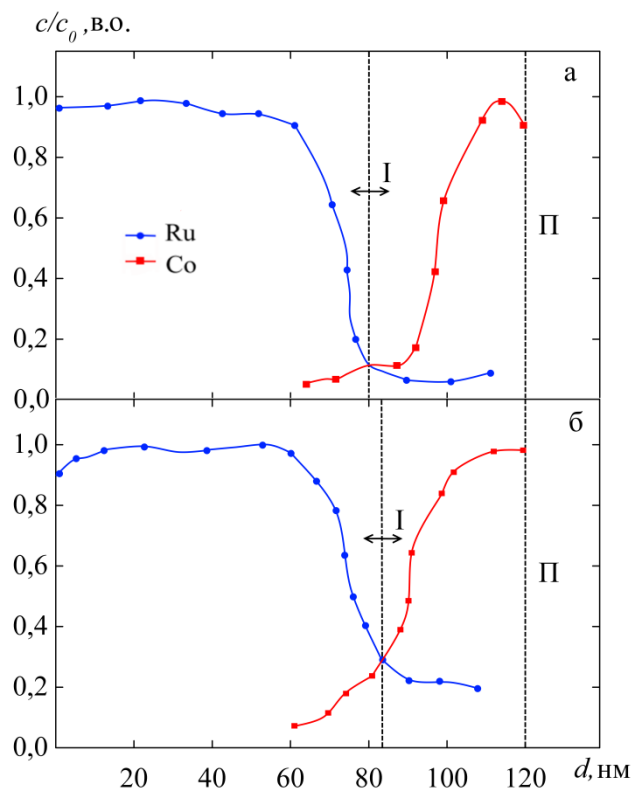


Рис. 4.7. Дифузійні профілі зразка Ru (60) / Co (60) / П до (а) та після відпалювання до 600 К (б)

Дифузійні профілі невідпалених зразків відображають внесок конденсаційно-стимульованої дифузії (КСД). У випадку відпалених до 600 К зразків також додається внесок теплової дифузії (ТД). У всіх випадках присутньою є іонно-стимульована дифузія (ІСД), внеском якої в загальну дифузію можна знехтувати. Проте слід відмітити, що ІСД все ж має певний вплив на форму дифузійних профілів при використанні методики ВІМС.

З огляду на наступне позначення:

$$D_1 = \text{КСД} + \text{ІСД},$$

$$D_2 = \text{КСД} + \text{ІСД} + \text{ТД},$$

$$D_3 = \text{ТД}$$

і виходячи з отриманих даних, які представлені на рисунках 4.5 та 4.6 ефективні коефіцієнти дифузії були розраховані з використанням наступних співвідношень:

$$l_c = (D_1 \tau_c)^{1/2}, \quad (4.1)$$

$$l_t = (D_2 \tau_t)^{1/2}, \quad (4.2)$$

$$l_t - l_c = (D_3 \tau_t)^{1/2}, \quad (4.3)$$

де  $l_c$  і  $l_t$  - довжини шляху дифузії атомів для випадків КСД + ІСД і ТД відповідно, а  $\tau_c$  і  $\tau_t$  - час конденсації та термічного відпалювання відповідно. Відповідні ефективні коефіцієнти дифузії для двошарових плівкових систем Ru(30) / Co(30) / П та Ru(60) / Co(60) / П представлені в таблиці 4.3.

Різницю в 2-3 порядки при розрахунках ефективних коефіцієнтів дифузії в невідпалених зразках можна пов'язати з більш високою дифузією зерен в системах з товщими шарами.



Таблиця 4.3

**Ефективні коефіцієнти дифузії атомів у двошарових плівкових системах на основі Co і Ru**

Дифузійна пара	$D_1 10^{19}, \text{м}^2 / \text{с.}$	$D_2 10^{19}, \text{м}^2 / \text{с.}$	$D_3 10^{19}, \text{м}^2 / \text{с.}$
Плівкова система: Ru (30) / Co (30) / П			
Ru $\rightarrow$ Co	2,1	0,3	0,1
Co $\rightarrow$ Ru	2,7	4,0	0,8
Плівкова система: Ru (60) / Co (60) / П			
Ru $\rightarrow$ Co	3,0	4,4	0,1
Co $\rightarrow$ Ru	1,8	4,5	1,1

Проаналізувавши проведені дослідження структурно-фазового стану плівкових систем на основі Co та Ru можна стверджувати, що при формуванні даних структур повністю зберігається індивідуальність кожного шару з параметрами ГЦП–Co та ГЦП–Ru. За результатами розрахунків середнього значення параметру решітки були отримані значення, що майже збігаються з табличними [94].

#### **4.2 Структурно-фазовий стан три- та мультишарових плівкових систем на основі Co і Ru [114]**

Результати досліджень структурно-фазового стану тришарових плівкових систем на основі Co і Ru показали, що як і у випадку двошарових плівок, структура Co(20)/Ru(x)/Co(20)/П (де  $x = (5-20)$  нм) у щойно-сконденсованому стані та після термічного відпалювання зберігає індивідуальність кожного шару з дуже близькими до табличних параметрами решітки ГЦП–Co та ГЦП–Ru. Відмінності табличних від розрахункових значень у вихідних плівках можна пояснити наявністю певної кількості дефектів кристалічної будови (вакансії, дефекти пакування, дефекти меж зерен) та незавершеними процесами термостабілізації і рекристалізації.

Також слід відмітити відсутність на електронограмах додаткових оксидних, карбідних чи нітридних фаз, що свідчить про те, що підібрані при осадженні зразків технологічні параметри (ступінь вакууму, швидкість конденсації та температура підкладки) дозволяють отримати зразки необхідної чистоти. У випадку тришарових систем найменше значення товщини шару Ru, при якому фіксуються лінії від Ru на електронограмі, складає 5 нм. Для одношарових зразків Ru дана величина становить близько 15 нм. Зменшення товщини шару Ru, за якої він залишається структурно суцільним, у випадку тришарових плівкових систем, можна пов'язати із зміною його структури в процесі формування на поверхні шару Co, у порівнянні з процесом формування на аморфній вуглецевій плівці.

Звертає також на себе увагу той факт, що у всіх розглянутих тришарових плівкових системах фазовий стан і кристалічна структура зразків залишались незмінними при повторних циклах нагрівання та охолодження в інтервалі (300 ÷ 900) К. Отже процес температурної обробки суттєво не впливає на фазовий склад. На рисунку 4.8 представлено типове зображення кристалічної структури для тришарових плівкових систем на прикладі зразка Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П до (а) та після відпалювання до 600 К (б) та 900 К (в). На рисунку 4.9 репрезентована гістограма розподілу розмірів кристалітів зразка Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П після відпалювання до 900 К. Середній розмір зерен при цьому складає близько (28-30) нм, в той час як до відпалювання дана величина має значення (5-7) нм.

Виходячи з проведених досліджень та розрахунків можна зробити висновок, що при збільшенні товщини шару Ru у тришарових структурах Co/Ru/Co/П особливих змін в значенні параметру решітки не спостерігається. Однак слід відмітити помітне збільшення середнього розміру кристалітів у структурах, яке виникає внаслідок термічного відпалювання. У вихідних зразках при  $T_v = 300$  К спостерігається нанодисперсна структура з малим контрастом. Подальше відпалювання до 600 та 900 К сприяє утворенню більш чітко вираженої кристалічної структури. Збільшення температури

відпалювання до  $T_b = 1000$  К, як і роботах [12, 18], спричиняє утворення оксидної фази ГЦК-RuO<sub>2</sub>.

У даний час розширюється сфера застосування наноструктур на основі плівок Ru і Co у вигляді буферних і синтетичних антиферромагнітних мультишарів спін-кляпанних структур, де пінінговий (робочий) шар замінювали мультишаровою структурою, в якій два ферромагнітні робочі шари розділені прошарком Ru [45,123]. Ці синтетичні антиферромагнітні шари суттєво спрощують виготовлення металевих спін-кляпанів для сучасних гнучких сенсорів та функціональної електроніки. Фізичні властивості даних плівкових систем представляють собою особливу цікавість завдяки тому, що в них, у порівнянні з простими структурами спін-кляпанного типу Co/Ru/Co, наявна взаємодія носіїв заряду з межою поділу окремих шарів, що суттєво впливає на величину електропровідності, магніторезистивні властивості та температурний коефіцієнт опору.

Особливу увагу в наш час приділяють дослідженню електронно-транспортним властивостям у магнітовпорядкованих мультишарових системах, що обумовлено відкриттям в них ефекту гігантського магнітоопору [123]. Крім того, таким магнітним наногетероструктурам притаманні специфічні магнітні властивості (магнітна анізотропія, специфічна доменна структура та ін.). При заміні одного з робочих шарів мультишаром на основі Co і Ru з ефективною товщиною кожного шару до 5 нм, можливо отримати більш високе значення величини магнітоопору у порівнянні з простими тришаровими структурами (рис.4.8) типу Co/Ru/Co [124]. При більших товщинах шарів у спін-кляпанних структурах виникають небажані ефекти, які пов'язані з підвищенням інтенсивності протікання дифузійних процесів та утворенням, згідно [125], неупорядкованих твердих розчинів, що в свою чергу призводить до погіршення стабільності роботи приладових елементів створених на їх основі.

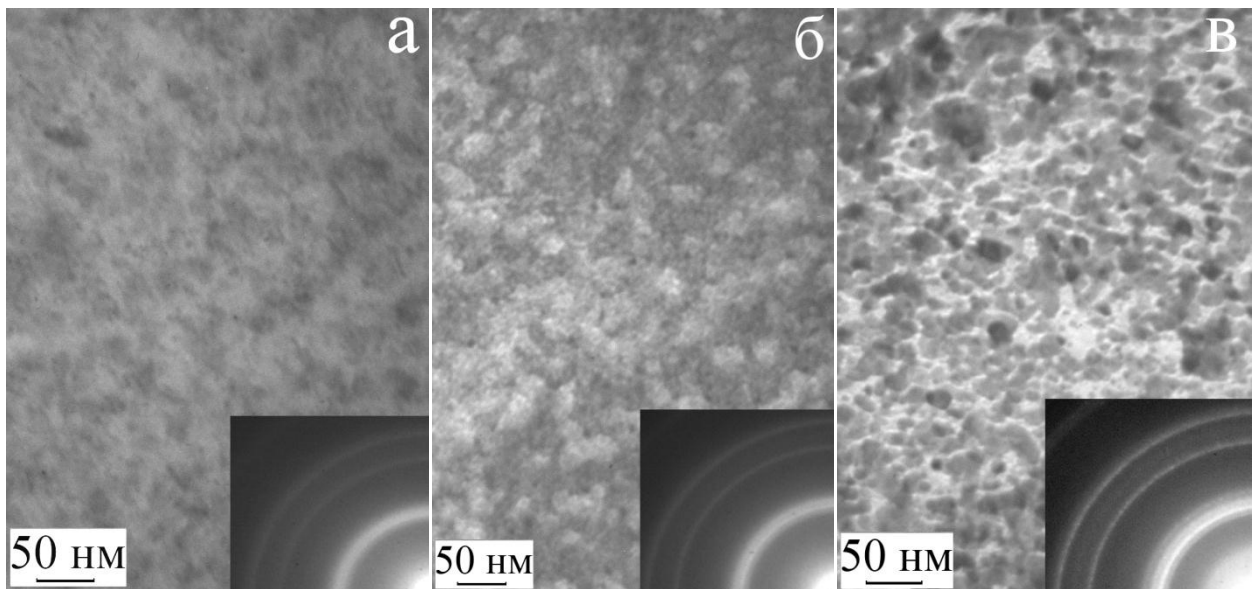


Рис. 4.8. Зображення кристалічної структури і електронограма (на вставці) зразка Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П після відпалювання до  $T_B = 300$  К (а),  $T_B = 600$  К (б),  $T_B = 900$  К (в)

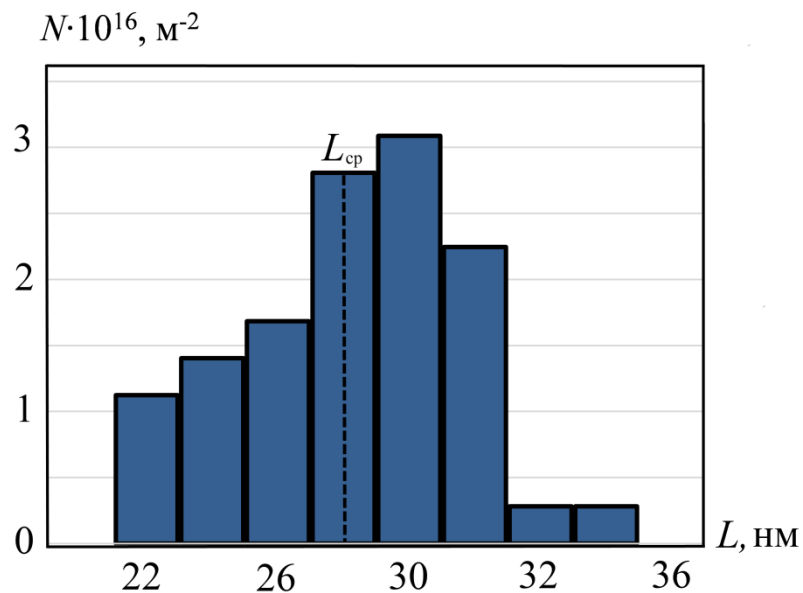


Рис. 4.9. Гістограма розподілу розміру кристалітів  $L$  зразка Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П після відпалювання до  $T_B = 900$  К

Зазначимо, що застосування мультишарів при формуванні спін-клапанів було досліджено і раніше (наприклад, [126]), але здебільшого мова йшла про використання мультишарів на основі рідкоземельних та феромагнітних металів при формуванні одного з робочих шарів [127]. У наших дослідженнях передбачалося, що за рахунок мультишару на основі Co і Ru відбудеться збільшення термічної стійкості всієї приладової плівкової структури вцілому.

Використання мультишарів згідно [128] замість одного з робочих шарів призведе до збільшення чутливості та швидкодії отриманих елементів спін-клапанного типу. Перевагою мультишарової плівкової системи на основі Ru і Co є те, що її можливо використовувати як самостійний елемент (наприклад, у якості датчика наявності надслабких магнітних полів [57-59]). Це значно розширює функціональність такої структури, як приладового елемента спінтроники або чутливого елемента сенсорної електроніки.

Шари Ru при формуванні структур спін-клапану можуть бути використані як складова частина синтетичного антиферомагнітного шару або робочого магнітного шару, а також у якості буферного немагнітного прошарку [129]. Вимогам до температурної стабільності повинні задовільняти як окремі компоненти, так і сформована структура вцілому. У зв'язку з цим, нами були проведені дослідження систем: мультишарів  $[\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/\text{Co}(d_{\text{Ru}})]_n/\text{П}$ ,  $\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/[\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/\text{Co}(d_{\text{Co}})]_n/\text{П}$ ,  $[\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/\text{Co}(d_{\text{Co}})]_n/\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/[\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/\text{Co}(d_{\text{Co}})]_n/\text{П}$  з метою визначення змін у структурно-фазовому стані, як спін-клапанної структури так і її складових компонент. Це дозволить врахувати зміни, що відбуваються у кожному із функціональних шарів у процесі термообробки та підібрати оптимальні параметри для забезпечення надійної роботи.

Розглянемо на прикладі мультишарів  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_n/\text{П}$ ,  $\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_n/\text{П}$  та  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_n/\text{Ru}(x)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_n/\text{П}$  особливості кристалічної структури та фазового стану мультишарових плівкових систем на основі Co і Ru. На рисунку 4.10 приведені зображення мікроструктури вищеприведених зразків сконденсованих за кімнатної температури до та після термовідпалювання за температур  $T_b = 600 \text{ K}$  та  $T_b = 900 \text{ K}$ .

Аналізуючи отримані результати (рис. 4.10 (а,б,в)) можна відмітити, що у всіх зразках за умови осадження на підкладки при  $T_n = 300$  К формується нанодисперсна однорідна лабіринтна структура з нечітко вираженим контрастом та середнім розміром кристалітів в межах від 10 до 18 нм. На всіх електронограмах від досліджуваних систем кільця розмиті зі слабкою інтенсивністю дифузного характеру, що не дозволяє виділити окремі, які належать фазам Co і Ru.

У процесі подальшого термовідпалювання зразків до 600 К і процесах термостабілізації та рекристалізації, відбувається збільшення розмірів зерен з одночасним заліковуванням дефектів. Також спостерігається тенденція до формування чіткої межі поділу окремих зерен та перехід дифракційних зображень електронограм від гало до системи чітких кілець. Слід відмітити, що у випадку зразка  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$  вже при  $T_b = 600$  К за рахунок додавання складової  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5$  до структури  $\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$  фіксується зростання інтенсивності ліній з чітким відокремленням одна від одної. Розшифровка електронограм показала наявність двох ГЦП ґраток (ГЦП-Co і ГЦП-Ru), аналогічно до дво- та тришарових структур описаних вище (рис. 4.10 (в')).

Відмітимо, що високотемпературне відпалювання до 900 К по різному впливає на кристалічну структуру мультишару та спін-клапану сформованого на його основі. Аналіз отриманих мікрознімків кристалічної структури мультишарової плівкової системи  $[\text{Ru}(2)\text{Co}(2)]_5/\text{П}$  показав, що лише за температури 900 К відбувається перехід від аморфної до нанорозмірної кристалічної структури з середнім розміром зерен  $L_{cp} = 11$  нм (рис. 4.10 (а'')).

У випадку зразка  $\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$  (рис. 4.10 (б'')) перехід до полікристалічної структури відбувається вже за температури 600 К, а подальше відпалювання до 900 К призводить до значного зростання (4-5 разів) середнього розміру зерен у порівнянні з системою  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$ .

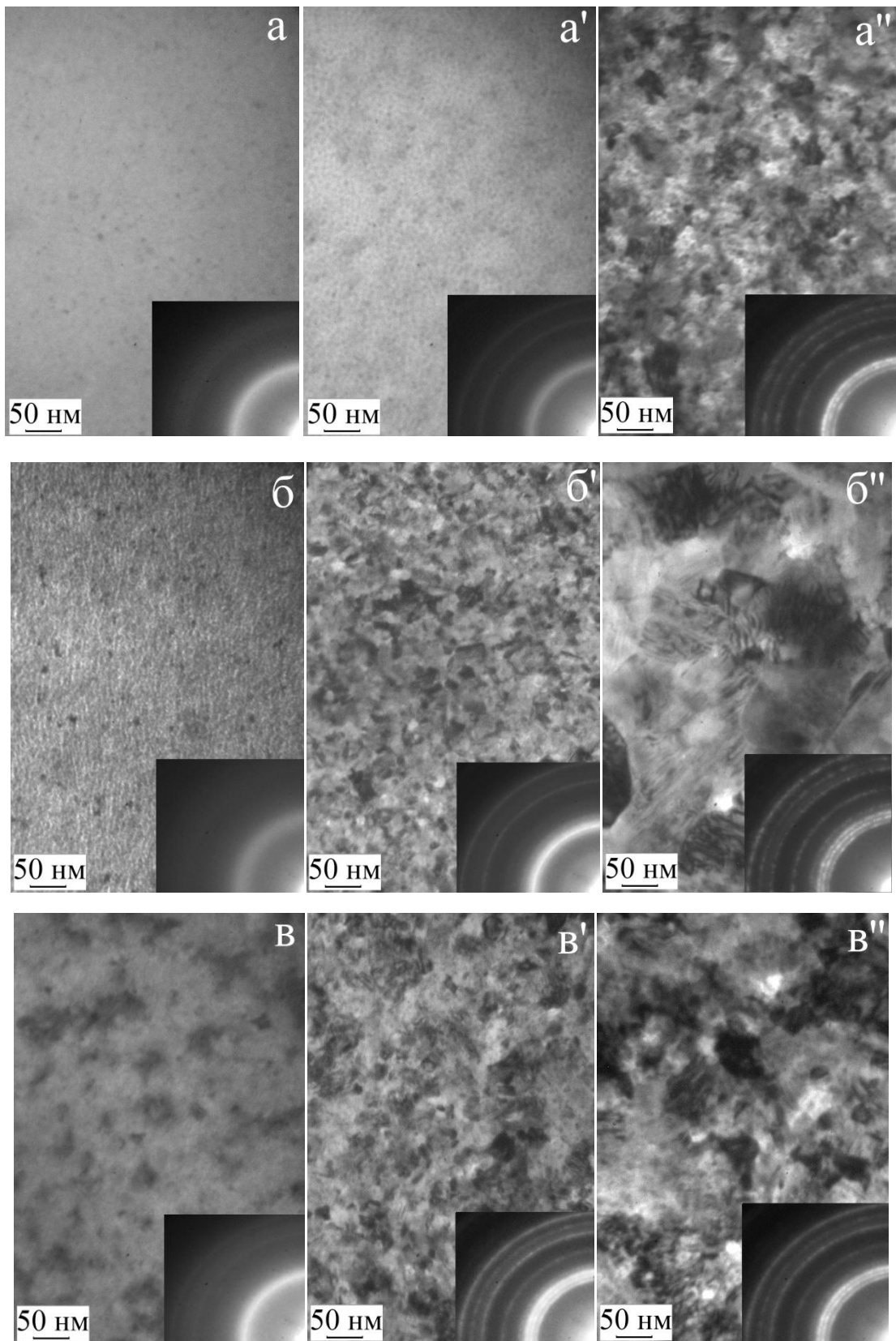


Рис. 4.10. Мікроструктура та електронограми (на вставках) зразків:  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\Pi$  (а, а' а''),  $\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\Pi$  (б, б', б'') та  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5 / \Pi$  (в, в', в'') при 300 К (а,б,в), 600 К (а',б',в') та 900 К (а'',б'',в'')

Формування верхнього мультишару на поверхні буферного шару Ru та високотемпературна обробка даної структури не спричиняють у мікроструктурі та фазовому складі. Дифракційна картина зразка  $[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$ , яка зображена на рисунку 4.10 в" відповідіє двофазному складу ГЦП – Co+ ГЦП – Ru. Кристалічна структура, як і у випадку системи  $\text{Ru}(20)/[\text{Ru}(2)/\text{Co}(2)]_5/\text{П}$  характеризується значним зростанням середнього розміру зерна за температури обробки 900 К. Важливим з точки зору практичного застосування є стабільність фазового складу для всього досліджуваного діапазону температур, а також відсутність домішкових фаз. Отже, фазовий стан не повинен впливати на робочі характеристики функціональних елементів сформованих на основі мультишарів  $[\text{Ru}(d_{\text{Ru}})/\text{Co}(d_{\text{Ru}})]_n/\text{П}$ .

### 4.3 Електрофізичні властивості тришарових плівкових систем Co/Ru

При дослідженні електрофізичних властивостей тришарових структур, як і у випадку для одношарових плівок Ru, були проведені 2 цикла термічної обробки за схемою «нагрівання-охолодження» зі сталою швидкістю 5 К/хв. Для більш чіткого розуміння внеску прошарку Ru (товщина шару від 5 до 20 нм) у величину температурного коефіцієнта опору досліджуваних тришарових структур  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(x)/\text{Co}(20)$ , спочатку були проведені дослідження електрофізичних властивостей одношарових плівок Co товщиною 40 нм. Результати цих досліджень представлені на рисунку 4.11 (а). Відмітимо загальні особливості температурних залежностей питомого опору. По-перше, у процесі стабілізації електрофізичних властивостей, як у випадку одношарових плівок Co, так і тришарових систем на основі Co і Ru, спостерігається необоротне зменшення величини  $\rho$  внаслідок процесів заліковування дефектів і збільшення розмірів кристалітів. Як було описано у попередньому розділі процес заліковування дефектів у тонких плівках описується теорією Венда (див., наприклад, [81]). Згідно літературних даних розрахована за даної теорії енергія активації ( $E_m$ ) заліковування дефектів для плівок Co лежить в межах



(0,74-0,95) eВ. Для плівок Ru дана величина залежить від товщини шару і як було показано вище змінюється в межах від до (0,76-0,87) eВ.

По-друге, в обох випадках має місце накладання графіку  $\rho(T)$  на другому циклі нагрівання-охолодження з ділянкою охолодження для першого циклу, що свідчить про завершення термостабілізаційних процесів в заданому температурному інтервалі. По-третє, на температурних залежностях ТКО спостерігається монотонне зменшення його величини при зростанні температури. Результати досліджень ТКО тришарових систем зображені на вставках рисунку 4.11.

Аналізуючи дані стосовно величини  $\rho$  та  $\beta$  відмітимо наступне. У випадку одношарової плівки Co(40) величина питомого опору після завершення часових стабілізаційних процесів становить  $6 \cdot 10^{-6}$  Ом·м. У процесі термічного відпалювання до 800 К  $\rho$  зменшується в 3 рази. Середнє значення величини  $\beta$  при цьому складає  $5,05 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>, що узгоджується з даними [130] по величині температурного коефіцієнту опору тонких плівок Co. Додавання проміжного шару Ru товщиною 5 нм і формування тришарової системи Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П призводить до незначного зменшення питомого опору після конденсації ( $\rho = 5 \cdot 10^{-6}$  Ом·м). Процес термообробки також спричиняє зменшення питомого опору до  $1,7 \cdot 10^{-6}$  Ом·м (приблизно в 3 рази, як і у випадку плівки Co(40)/П). Середнє значення ТКО, розраховане на другому циклі охолодження, становить  $5,2 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> (рис.4.11 (б)).

При подальшому збільшенні товщини прошарку Ru у системі Co/Ru/Co спочатку до 10 нм, а потім до 20 нм спостерігається відповідне збільшення температурного коефіцієнту опору до  $5,48 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> та  $6,47 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> при зменшенні питомого опору, що повністю узгоджується з поняттям про ТКО. Так у тришарового зразка Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П величина питомого опору після відпалювання зменшилася з 5 до  $1,3 \cdot 10^{-6}$  Ом·м, в той час як у зразка Co(20)/Ru(20)/Co(20)/П дана величина мала значення  $2,5 \cdot 10^{-6}$  Ом·м та  $0,4 \cdot 10^{-6}$  Ом·м до та після відпалювання відповідно.

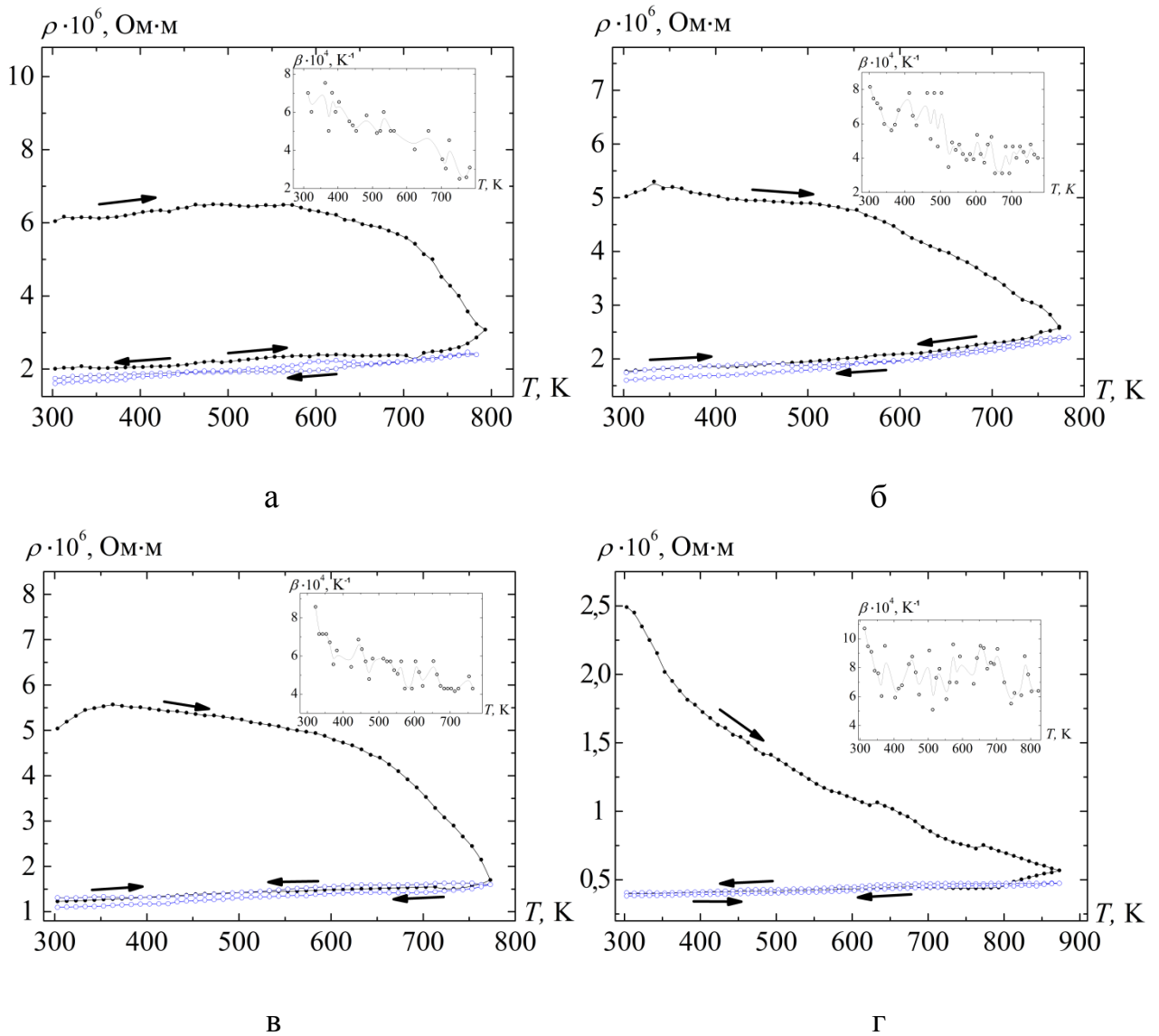


Рис. 4.11. Температурні залежності питомого опору і ТКО (на вставках) для двох термостабілізаційних циклів зразків Co(40) (а), Co(20)/Ru(5)/Co(20) (б), Co(20)/Ru(10)/Co(20) (в) та Co(20)/Ru(20)/Co(20) (г)

Узагальнені розмірні залежності величини  $\rho$  та  $\beta$  від товщини проміжного шару Ru наведено на рисунку 4.12 (а,б). Згідно даних наведених на рисунку 4.12 додавання проміжного шару Ru дозволяє зменшити питомий опір системи на порядок. При цьому величина ТКО має порядок  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

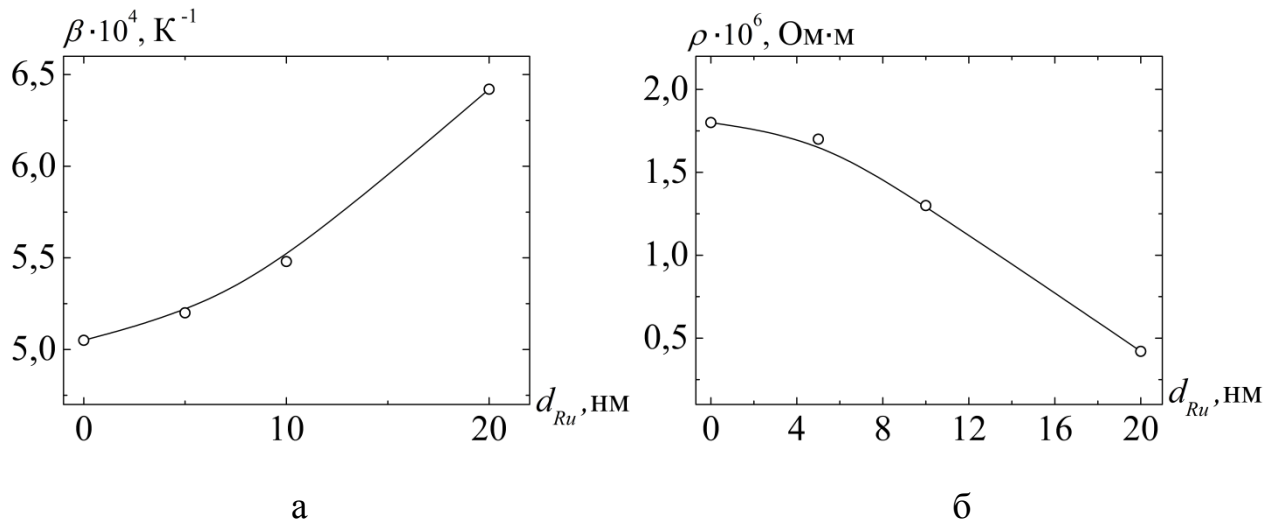


Рис. 4.12. Залежність  $\beta(d)$  для інтегрального ТКО (а) та  $\rho(d)$  (б) зразків Co(40) та тришарових систем Co(20)/Ru(x)/Co(20), де  $x = 5, 10, 20$  нм.

Причиною подібної зміни в електрофізичних властивостях багатошарових плівок у порівнянні з одношаровим зразком є поява нового механізму розсіювання носіїв заряду на межі поділу шарів, а також згідно [131], зміни у величині середньої довжини вільного пробігу окремих шарів та коефіцієнтів, що описують процеси розсіювання носіїв електричного струму на межах кристалітів та зовнішніх поверхнях.

Дослідження структурно-фазового стану та дифузійних процесів тришарових систем Co/Ru/Co дозволяють стверджувати, що в системі зберігається індивідуальність окремих шарів. У зв'язку з цим для прогнозування електрофізичних властивостей складових компонент приладових структур на основі Ru і Co може бути використано макроскопічна модель. Основне співвідношення макроскопічної моделі для ТКО тришарових плівок записується у вигляді [132]:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \frac{d_1 \rho_2 \rho_3 (\beta_2 + \beta_3)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2} - \frac{d_2 \rho_1 \rho_3 (\beta_1 + \beta_3) + d_3 \rho_1 \rho_2 (\beta_1 + \beta_2)}{d_1 \rho_2 \rho_3 + d_2 \rho_1 \rho_3 + d_3 \rho_1 \rho_2}, \quad (4.4)$$

де  $\beta_i$ ,  $\rho_i$  та  $d_i$  – ТКО, питомий опір та товщина окремо взятого шару.

Особливістю даної моделі є те, що вона не враховує вплив параметрів мікроскопічної моделі (зокрема довжину вільного пробігу та розмір кристалітів) у явному вигляді. Результати розрахунків зведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

**Розрахункові та експериментальні дані значення величини ТКО  
тришарових систем Co/Ru/Co**

Зразок	Co(20)/Ru(5)/Co(20)	Co(20)/Ru(10)/Co(20)	Co(20)/Ru(20)/Co(20)
$\beta_{\text{експ}} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	5,20	5,48	6,42
$\beta_{\text{розрах}} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	5,09	5,34	6,18
$\Delta\beta \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	0,11	0,14	0,24
$\frac{\beta_{\text{експ}} - \beta_{\text{розрах}}}{\beta_{\text{експ}}}, \%$	2,11	2,55	3,74

Проаналізувавши експериментальні і розрахункові значення, які були отримані з використанням співвідношення (4.4) можна стверджувати, що макроскопічна модель для  $\beta$  тришарових систем Co/Ru/Co в цілому задовільно описує експериментальні результати. Певну різницю отриманих значень можна пояснити протіканням незначних дифузійних процесів, які в свою чергу спонукають зміну коефіцієнтів розсіювання та проходження границі зерна носіями електричного струму, і дією термічних макронапруг.

## Висновки до розділу 4

1. У зразках типу Ru (x)/ Co (x) / П на електронограмах фікуються дві групи ліній, що відповідають фазам ГЦП-Ru та ГЦП-Co. Зміна товщини шарів Co і Ru не вносить суттєвих змін ні у фазовий склад, ні у характер мікроструктури. Відпалювання до температур близько 1000 К призводить до утворення оксидної фази ГЦК-RuO<sub>2</sub> та ГЦК- Co.

2. Згідно результатів досліджень структурно-фазового стану та ВМС плівкових систем на основі Co та Ru встановлено, що при формуванні даних структур повністю зберігається індивідуальність кожного шару з параметрами решітки ГЦП-Co та ГЦП-Ru за умови відпалювання до 600 К.

3. Для дво- та тришарових плівкових систем на основі Co і Ru значення середнього розміру кристалітів у щойносконденсованому стані становить (5-7) нм. Процеси рекристалізації, які проходять під час подальшого відпалювання до 900 К, спричинюють ріст зерен до (25-30) нм.

4. Мультишарові плівкові системи сформовані на основі Co і Ru К за умови  $T_b = 300$  К мають нанодисперсну однорідну структуру з нечітко вираженим контрастом і середнім розміром кристалітів близько 15 нм. Кільця на електронограмах є розмитими і мають слабку інтенсивність дифузного характеру. Чітке розділення кілець зі зростанням  $L_{cp}$  спостерігається при  $T_b = 600$  К.

5. Для тришарової системи Co(20)/Ru(x)/Co(20), де  $x = (5-20)$  нм, величина питомого опору має порядок  $10^{-6}$  Ом·м і зменшується на порядок зі збільшенням товщини проміжного шару до 20 нм. Величина  $\beta$  має прямопропорційну залежність від товщини шару Ru з порядком  $10^{-4}$ .

## РОЗДІЛ 5

### МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНО ТА БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Co I Ru(Cu)

Багатошарові плівкові структури, у яких реалізується спін-залежне розсіювання електронів провідності (спостерігається явище ГМО), умовно можуть бути розділені на дві групи: надрешітки типу Fe/Cr і так звані спін-вентильні структури [133 – 135]. У надрешітках магнітні шари можуть бути впорядковані антипаралельно, як наслідок дії через немагнітний прошарок антиферромагнітної взаємодії і при внесенні в достатньо сильне магнітне поле відбувається перехід до паралельної конфігурації намагніченості. У спін-вентильних структурах, як і у надрешітках, реалізація ефекта ГМО також відбувається при зміні конфігурації намагніченості в сусідніх шарах. Однак особливість спін-вентильних структур полягає в тому, що для отримання потрібної конфігурації намагніченості використовується не осцилююча обмінна взаємодія, а зовнішнє магнітне поле (див. наприклад [135 – 140]).

У цьому розділі представлені результати експериментальних досліджень магніторезистивного ефекту в одношарових та багатошарових плівках, як свіжосконденсованих, так і термостабілізованих за температур 500 та 600 К.

#### **5.1. Польові залежності магнітоопору свіжосконденсованих плівкових систем [117, 141-143]**

##### **5.1.1. Польові залежності магнітоопору свіжосконденсованих плівок Co та Co/Co**

Для кращого розуміння та більш коректного обговорення результатів дослідження структур з синтетичним антиферромагнітним шаром спочатку були проведені дослідження: тонких плівок Co без та з штучною межею поділу, двошарових та тришарових плівок на основі Co та Ru. Розглянемо спочатку результати дослідження магніторезистивного ефекту плівок Co, кобальту із штучною межею поділу Co/Co/P і двошарових типу Ru/Co/P і зі штучною межею поділу Ru/Co/Co/P.

Як відомо для полікристалічних феромагнітних плівок Co є характерною анізотропія магнітних властивостей, яка згідно [144] залежить від структури, товщини досліджуваних зразків та температури відпалювання. Максимальна анізотропія спостерігається при  $T_B = (400 \div 600)$  K, що є наслідком особливостей зміни в кристалічній структурі плівок Co в заданому інтервалі температур. За порівняно низьких температур у плівках Co починають проходити процеси заліковування дефектів, які супроводжуються покращенням доменної структури, що виражається збільшенням магнітної анізотропії зразка.

При температурах в  $(600 - 700)$  K (процес поліморфного переходу ГЦП-Co  $\rightarrow$  ГЦК-Co) відбуваються значні зміни у структурі, які супроводжуються збільшенням коерцитивності та втратою вираженої магнітної анізотропії [145].

На рис. 5.1 як ілюстрації представлені залежності перпендикулярного, поперечного та поздовжнього магнітоопору від індукції зовнішнього магнітного поля для свіжосконденсованих одношарових плівок, двошарових та плівок зі штучною межею поділу. Як видно з рисунка, ці залежності аналогічні відповідним залежностям для плівок однорідних металів та сплавів. Характерною особливістю для поздовжнього і поперечного ефекту магнітоопору досліджених плівок був немонотонний характер зміни опору залежно від індукції зовнішнього поля. На польових залежностях величини магнітоопору  $\Delta R/R_0$  від  $B$  спостерігаються екстремуми (мінімум – для поздовжнього ( $\parallel$ ) МО, максимум – для поперечного та перпендикулярного ( $\perp$ ) МО), які пов'язані з процесами перемагнічування плівки. Про це свідчить той факт, що при повторному намагнічуванні плівки в тому ж напрямку екстремум не спостерігається, а опір монотонно збільшується або зменшується, виходячи на насичення. Прийнято вважати [146, 147], що величина індукції зовнішнього поля, при якій спостерігається екстремум, дорівнює коерцитивній силі  $B_c$  зразка. Починаючи з цієї точки, зміна електричного опору залежно від індукції магнітного поля аналогічна для однорідного масивного феромагнітного металу. При зменшенні величини індукції магнітного поля до нуля плівка має деяку залишкову намагніченість  $i$ , як наслідок, для одержання мінімального електричного опору потрібно прикласти магнітне поле зворотної полярності

для того, щоб розмагнітити зразок. Тобто реалізується анізотропний характер магнітоопору. Причиною анізотропного магнітоопору (АМО) є спін-орбітальна взаємодія (СОВ). СОВ відіграє подвійну роль: по-перше, вона виявляється у перемішуванні  $d$ -станів із напрямками спінів «вгору» та «вниз», а з іншого боку, обумовлює ймовірність розсіювання станів «вгору» («вниз») і спінових станів «вниз» («вгору»). Для розрахунку АМО використовують співвідношення 2.10, яке представлено у 2 розділі.

Слід відмітити що характер польових залежностей для всіх досліджуваних плівок (Co/П, Co/Co/П, Ru/Co/П та Ru/Co/Co/П) однаковий. Наявність штучної межі поділу впливає лише на величину магнітоопору. Так для одношарових плівок Co товщиною 40 нм магнітоопір складає величину 0,01, 0,04 та 0,03 % при перпендикулярній, поперечній та поздовжній геометрії вимірювання відповідно. Для плівок зі штучною межею Co/Co спостерігається магнітоопір дещо більших величин – 0,03, 0,06 та 0,04% відповідно. Причиною незначного збільшення величини магнітоопору при формуванні штучної межі поділу може бути наявність додаткового механізму розсіювання електронів.

Аналогічна картина спостерігається і для плівок Ru/Co/П та Ru/Co/Co/П. Варто зазначити лише, що для таких плівок формування штучної межі поділу приводить до суттєвого збільшення величини магнітоопору (у 2-3 рази для перпендикулярної геометрії вимірювання, у 5-7 разів для поперечної та 1,2 -2 рази для поздовжньої). Причини зростання величини магнітоопору при формуванні штучної межі поділу, на нашу думку, такі ж як і у випадку описаному вище.

### **5.1.2. Польові залежності магнітоопору свіжосконденсованих три- та мультишарових плівкових систем на основі Co та Ru**

Дещо інші результати дослідження магнітоопору спостерігаються для тришарових плівок Co/Ru/Co/П, Co/Ru/Co/CoП та мультишарових  $[\text{Co/Ru}]_5/\text{Ru/Co/П}$  в інтервалі товщин немагнітного шару  $d_N = (3 - 10)$  нм та магнітного  $d_F = (3 - 20)$  нм (рис. 5.3).



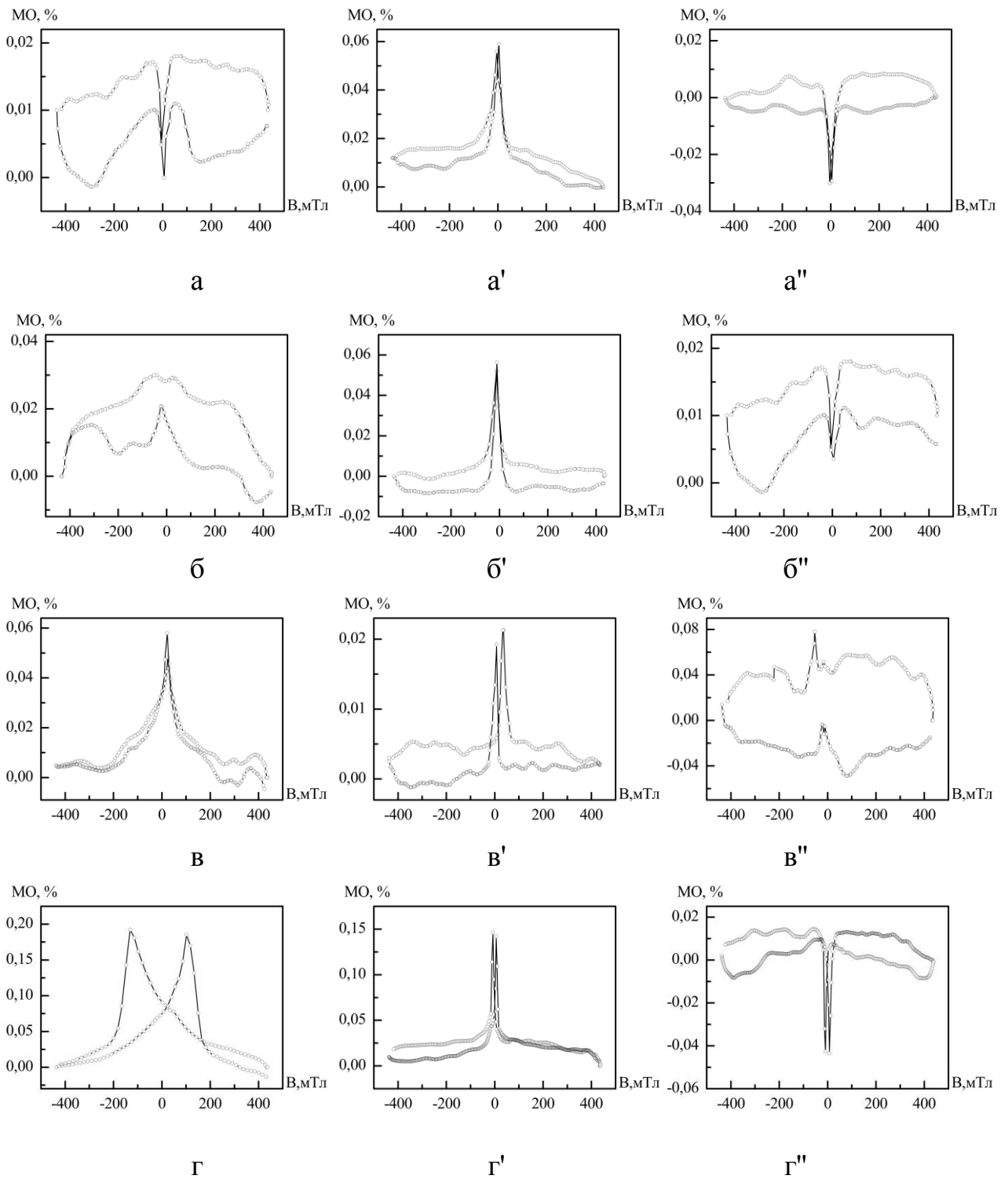


Рис. 5.1. Польові залежності магнітоопору зразків  $\text{Co}(40)/\Pi$  (а, а', а''),  $\text{Co}(20)/\text{Co}(20)/\Pi$  (б, б', б''),  $\text{Ru}(20)/\text{Co}(20)/\Pi$  (в, в', в''),  $\text{Ru}(10)/\text{Co}(10)/\text{Co}(10)/\Pi$  (г, г', г'') у свіжосконденсованому стані. Геометрії вимірювання (зліва направо): перпендикулярна, поперечна, поздовжня.  $\Pi$  – підкладка.

Суть формування псевдо спін-вентильних систем з використанням мультишару типу  $[\text{Co}(3)/\text{Ru}(3)]_n$  або  $[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_n$ , де ( $n$  – кількість повторів фрагменту) замість одного із магнітних шарів за умови збереження іншого (рисунок 5.2) полягає у наступному: суцільний шар Co з відносно малим значенням коерцитивності у порівнянні з мультишаром буде відігравати роль магнітом'якого шару, що і забезпечує спін-вентильний ефект. Тонка плівка Cr (до 3 нм) забезпечує кращу адгезію з поверхнею підкладки, а шар Au виконує захисну функцію.

Для свіжосконденсованих плівок має місце ізотропність польових залежностей, що є ознакою ефекту гігантського магнітоопору. Крім того, залежно від товщин як магнітних, так і немагнітних шарів може спостерігатися (або не спостерігатися) гістерезис магніторезистивного ефекту. Розглянемо спочатку особливості поведінки гістерезисних польових залежностей. У зазначених структурах відносно слабке магнітне поле переводить систему від антиферомагнітного впорядкування до феромагнітного, що й призводить до зменшення опору зразка, тобто реалізується ефект ГМО. Джерелом гігантського магнітоопору є механізм неоднакового розсіювання двох груп електронів зі спінами, що відрізняються орієнтацією відносно до напрямку намагніченості розсіюючої електрони магнітної структури. Для реалізації цього механізму необхідно, щоб середні довжини вільного пробігу електронів провідності  $\lambda$  істотно розрізнялися для електронів з умовними напрямками спінів "вгору" і "вниз". Така ситуація спостерігається в 3d-феромагнітних металах, де внаслідок обмінного розщеплювання (зміщення)  $3d^+$ –і  $3d^-$ –зон при  $E > E_F$  ( $E_F$  – енергія Фермі) виникають відмінності в густині незайнятих станів, у які розсіюються електрони із спінами "вгору" і "вниз", що і призводить до залежності величини розсіяння від напрямку спіну електронів. У результаті електрони із спіном "вгору" слабо розсіюються. Навпаки, електрони зі спіном "вниз" розсіюються сильніше. Розсіюючими центрами для цих електронів є магнітні неоднорідності, дефекти кристалічної будови, межі зерен, теплові коливання решітки (фонони). Відношення довжин вільного пробігу [148] цих двох груп електронів у мультишарових структурах становить  $\lambda_{\uparrow}/\lambda_{\downarrow} \sim 5 - 10$ .

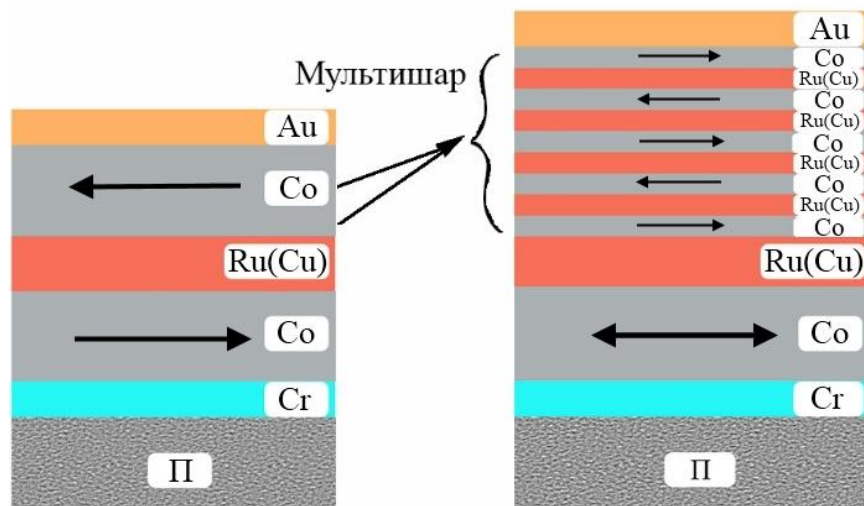


Рис. 5.2. Схема формування псевдо спін-вентилля на основі мультишару

Таке пояснення механізму виникнення ефекту ГМО було запропоноване в роботі [133], де й була висунута гіпотеза, згідно з якою зазначений ефект зумовлений спін-залежним розсіюванням носіїв заряду на інтерфейсах багатошарової плівки [133] та в об'ємі шарів металу [149, 150]. У роботі [151] показано, що для багатошарових плівок, які складаються з магнітних шарів одного металу, амплітуда МО не залежить від розміщення розсіюючих центрів, що є наслідком того, що формули, які описують МО, були отримані для граничних значень параметрів дзеркальності. Однак у випадку асиметричних систем величина МО буде залежати від розміщення центрів розсіювання електронів. Так, зокрема, якщо домінуючим механізмом СЗР електронів є їх розсіювання на інтерфейсах з проходженням у сусідній шар металу, то зі збільшенням дзеркальності інтерфейсного розсіювання носіїв заряду, внаслідок виконання нерівності:

$$P_{jn}^{(n-j)s} + Q_{nj}^{(j-n)s} \leq 1, \quad (5.1)$$

де  $P_{jn}^{(n-j)s}$  – ймовірність дзеркального розсіювання електронів на інтерфейсах зразка;

$Q_{nj}^{(j-n)s}$  – ймовірність проходження носія заряду у сусідній шар металу без розсіювання.

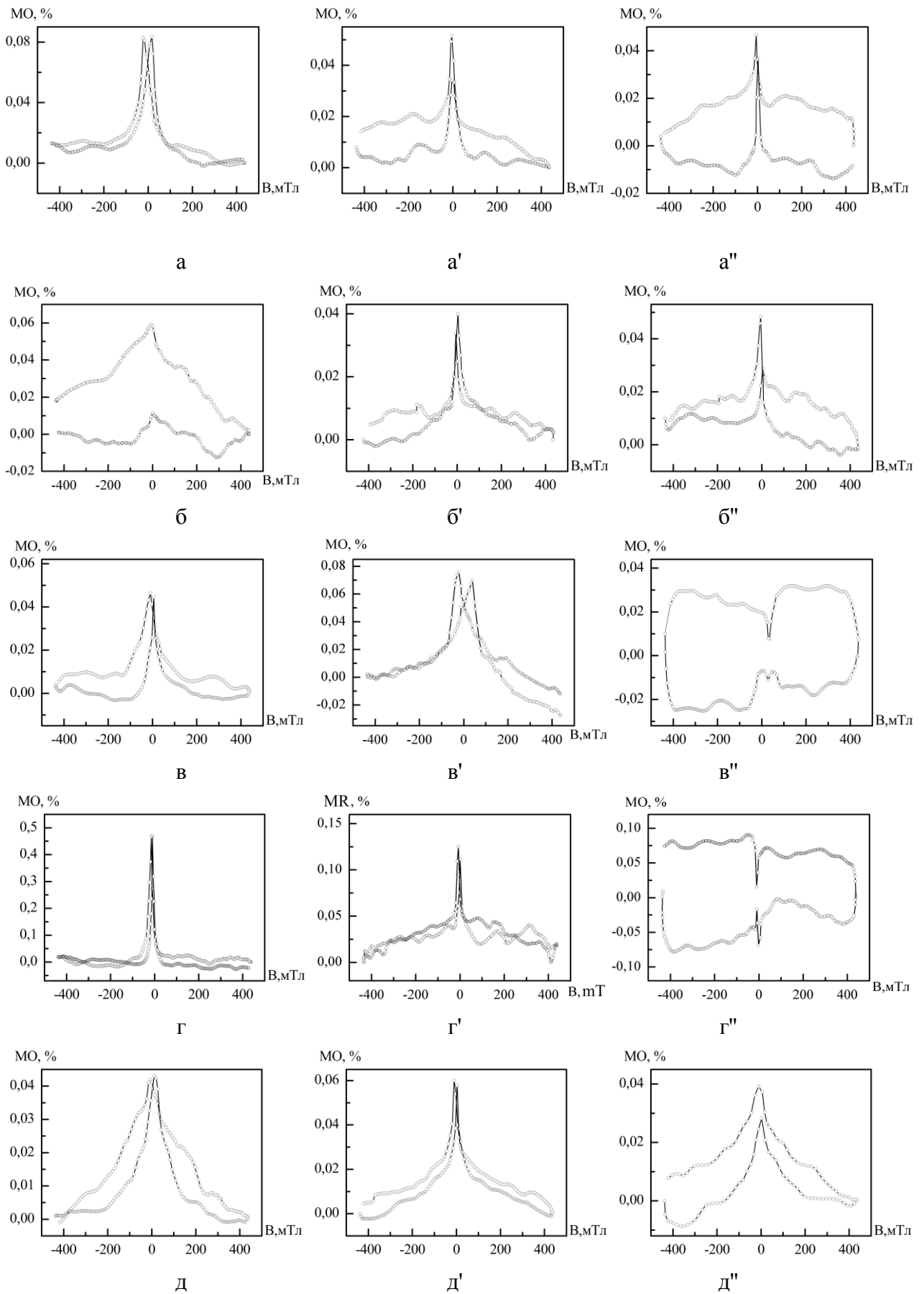


Рис. 5.3. Польові залежності магнітоопору зразків  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(5)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (а, а', а''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(8)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (б, б', б''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (в, в', в''),  $[\text{Co}(3)/\text{Ru}(3)]_5/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (г, г', г'') та  $[\text{Co}(3)/\text{Ru}(3)]_5/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (д, д', д'') при 300 К.

Збільшення величини  $P_{jn}^s$  призводить до зменшення асиметрії спін-залежного розсіяння електрона з проходженням у сусідній шар металу, і, відповідно, амплітуда ефекту ГМО буде зменшуватися. При цьому, якщо ефект зумовлений, наприклад, асиметрією СЗР електронів на зовнішніх поверхнях, то збільшення  $P_{jn}^s$  призводить до збільшення величини магнітоопору, оскільки у цьому разі носій заряду не втрачає інформації про свій спін. Таким чином, протиріччя, які спостерігаються експериментально під час дослідження амплітуди ефекту ГМО залежно від ступеня дзеркальності меж, очевидно, зумовлені тим, що, оскільки багат шарові плівки отримують різними методами і в відмінних технологічних умовах, то це призводить до різного розміщення центрів, що асиметрично розсіюють електрони та, відповідно, до різних результатів стосовно величини амплітуди ефекту ГМО. Залежність величини ефекту від технологічних умов приготування багат шарових зразків – це добре відомий факт [136], однак у даному випадку відзначається, що лише у разі розміщення центрів розсіяння електронів у інтерфейсах збільшення величини  $P_{jn}^s$  завжди зменшує амплітуду ефекту. При іншому розміщенні центрів збільшення параметрів дзеркальності призводить до збільшення ефекту.

Основною причиною магніторезистивного гістерезису є магнітний гістерезис феромагнітних шарів. При цьому збільшення та зменшення опору відбувається у вузькому інтервалі магнітного поля – на польових залежностях спостерігаються чіткі та гострі піки. Це свідчить про те, що внаслідок відносно великої ефективної товщини немагнітного прошарку ( $d_N = 5 - 10$  нм) відбувається значне послаблення обмінної взаємодії між магнітними шарами. Підтвердженням цього є малі поля насичення ( $B_S < 100$  мТл). Перемагнічування таких плівок відбувається аналогічно спін-вентильним структурам. Відмінністю є лише те, що верхній і нижній шари перемагнічуються одночасно при майже однакових значеннях індукції зовнішнього магнітного поля (симетричні структури). Отримані результати добре узгоджуються з результатами, які отримані іншими авторами для тришарових структур зі спін-залежним розсіюванням електронів [152-155]. Також цілком узгоджуються з польовими залежностями, побудованими для симетричних магнітних структур за

допомогою моделей перемагнічування, які представлені в роботі [156]. Це підтверджує той факт, що механізм перемагнічування симетричної структури аналогічний механізму перемагнічування одношарової магнітної плівки: на краях плівки зароджуються області перемагнічування, які при збільшенні зовнішнього магнітного поля розширюються в глибину плівки, утворюючи  $180^\circ$  доменної стінки. Потім при досягненні деякого критичного значення індукції зовнішнього магнітного поля відбувається швидке перемагнічування центральної частини плівки. Отже, не дивлячись на те, що конденсація першого шару  $\text{Co}$  здійснювалась на неорієнтовану підкладку (ситал), а другого на полікристалічних шарах рутенію від гістерезисних залежностей магнітоопору тришарової системи цілком відповідає симетричній структурі.

Слід зазначити, що в більшості випадків величина поперечного магнітоопору для всіх зразків дещо більша, ніж поздовжнього. Це зумовлено наявністю анізотропного магнітоопору феромагнітних шарів.

Розділення магнітних шарів  $\text{Co}$  прошарком  $\text{Ru}$  може привести до появи між ними непрямой антиферомагнітної взаємодії. При накладанні зовнішнього магнітного поля система переходить до феромагнітної конфігурації, що супроводжується помітною зміною опору зразка. На (рис. 5.3) приведені залежності МО тришарової системи  $\text{Co} / \text{Ru} / \text{Co}$  з однаковою товщиною шарів  $\text{Co}$  і товщиною шару  $\text{Ru}$  5, 8 та 10 нм. Аналізуючи польові залежності магнітоопору для тришарових зразків у порівнянні з одношаровими, слід відмітити перехід до ізотропного характеру МО. Цей перехід обумовлений реалізацією в таких системах спін-залежного розсіювання електронів провідності. Також зазначаємо, що збільшення товщини проміжного шару  $\text{Ru}$  призводить до деякого зростання амплітуди магніторезистивного ефекту.

У таблиці 5.1 представлені основні характеристики (величина поздовжнього та поперечного МО  $(\Delta R/R_0)_{\max}$ , коерцитивна сила  $B_C$  і поле насичення  $B_S$ ) свіжосконденсованих плівок графіки яких представлені на рисунку 5.1 та 5.3.

Таблиця 5.1

**Параметри свіжосконденсованих плівок за кімнатної температури**

Зразок	$d_F$ , нм	$d_N$ , нм	$B_C$ , мТл	$B_S$ , мТл	$(\Delta R/R_0)_{\max}(//)$ , %	$(\Delta R/R_0)_{\max}(\perp)$ , %	Примітка
Co	40	-	10	100	0,03	0,02	АМО
Co/Co	40	-	5	100	0,04	0,03	АМО
Ru/Co	20	20	30	200	0,10	0,06	АМО
Ru/Co/Co	20	10	110	70	-0,04	0,18	АМО
Co/Ru/Co	40	5	35	100	0,05	0,07	ГМО
Co/Ru/Co	40	8	10	50	0,04	0,06	ГМО
Co/Ru/Co	40	10	80	100	0,06	0,05	АМО
Co/Ru/Co/Co	40	10	20	80	0,15	0,48	АМО
[Co/Ru] <sub>5</sub> /Ru/Co	35	25	20	-	0,04	0,04	ГМО

**5.2. Вплив умов термообробки на польові залежності магнітоопору та його величину одношарових плівок Co та плівкових систем на його основі [117, 141-143]**

У теперішній час відомо (див. наприклад [157]), що магнітні та магніторезистивні властивості одно- та багатошарових плівок суттєво залежать від фазового та елементного складу, розмірів кристалітів у шарах та їх кристалографічної орієнтації. Тому отримання феромагнітних плівок із заданими магніторезистивними та магнітними властивостями може бути реалізовано за рахунок зміни таких технологічних параметрів як швидкість конденсації плівки, температура підкладки, а також температура відпалювання плівки. У наших експериментах всі отримані зразки були піддані поетапному відпалюванню у вакуумі за температур ( $T_B$ ) 300 К, 500 К та 600 К. Тривалість термічної обробки при кожній температурі становила 20 хв.

**Плівки Co/П, та Co/Co/П.** Для плівок Co/П, та Co/Co/П експериментально встановлено вплив температури термомагнітної обробки на тип польових залежностей магнітоопору та його величину (рис. 5.4). Як бачимо

з рис. 5.1 та 5.4. вид польових залежностей після термообробки не змінюється. Спостерігається лише незначна зміна величини анізотропного магнітоопору, обумовлена удосконаленням кристалічної структури та збільшенням розмірів кристалітів (згідно результатів представлених у 4 розділі).

### **Багатошарові плівки на основі Co та Ru.**

На рис. 5.5 представлені польові залежності магнітоопору для плівок Co/Ru/Co/П, Co/Ru/Co/CoП та [Co/Ru]<sub>5</sub>/Ru/Co/П після відпалювання при температурі 500 К. Проаналізувавши ці залежності, можна зазначити наступне.

Залежно від товщини магнітних шарів  $d_F$ , а також товщини немагнітного прошарку  $d_N$  вплив термообробки може бути суттєво різний. Так, для плівок Co/Ru/Co/П з  $d_F = 20$  нм та  $d_N = (5 - 8)$  нм та відпалювання за температури 500 К призводить до появи анізотропного характеру МО, тобто опір розмагніченого зразка зростає при поздовжній геометрії вимірювання (рис.5.5 (а")) та рис. 5.5 (б")). При цьому відбувається і незначна зміна амплітуди ефекту та розширення магніторезистивних петель. Причиною появи анізотропного характеру магнітоопору є порушення структурної суцільності прошарку Ru.

В інтервалі товщини немагнітного прошарку,  $d_N = (10 - 15)$  нм відпалювання при температурі 500 К не приводить до появи анізотропного характеру МО (рис. 5.5(в")). Зауважимо, що такі зразки характеризуються вихідними ізотропними польовими залежностями, причиною яких є реалізація механізму спін-залежного розсіювання електронів провідності (ефект гігантського магнітоопору (ГМО)). Така ж картина спостерігається і для модифікованої мультишарової структури [Co/Ru]<sub>5</sub>/Ru/Co/П з товщиною окремих шарів в межах (2-3) нм (див., наприклад, [158,159]), де верхній магнітний шар був замінений мультишаром [Co/Ru]<sub>n</sub>. Слід зазначити, що застосування мультишарів на основі магнітної та немагнітної складової при формуванні спін клапанів було вивчено і раніше (див., наприклад, [160]), але у роботах здебільшого повідомляється про спін-клапанний ефект в структурах на основі мультишарів або ж застосування мультишарів на основі рідкоземельних та феромагнітних металів при формуванні антиферомагнітного шару в спін-клапані [126].



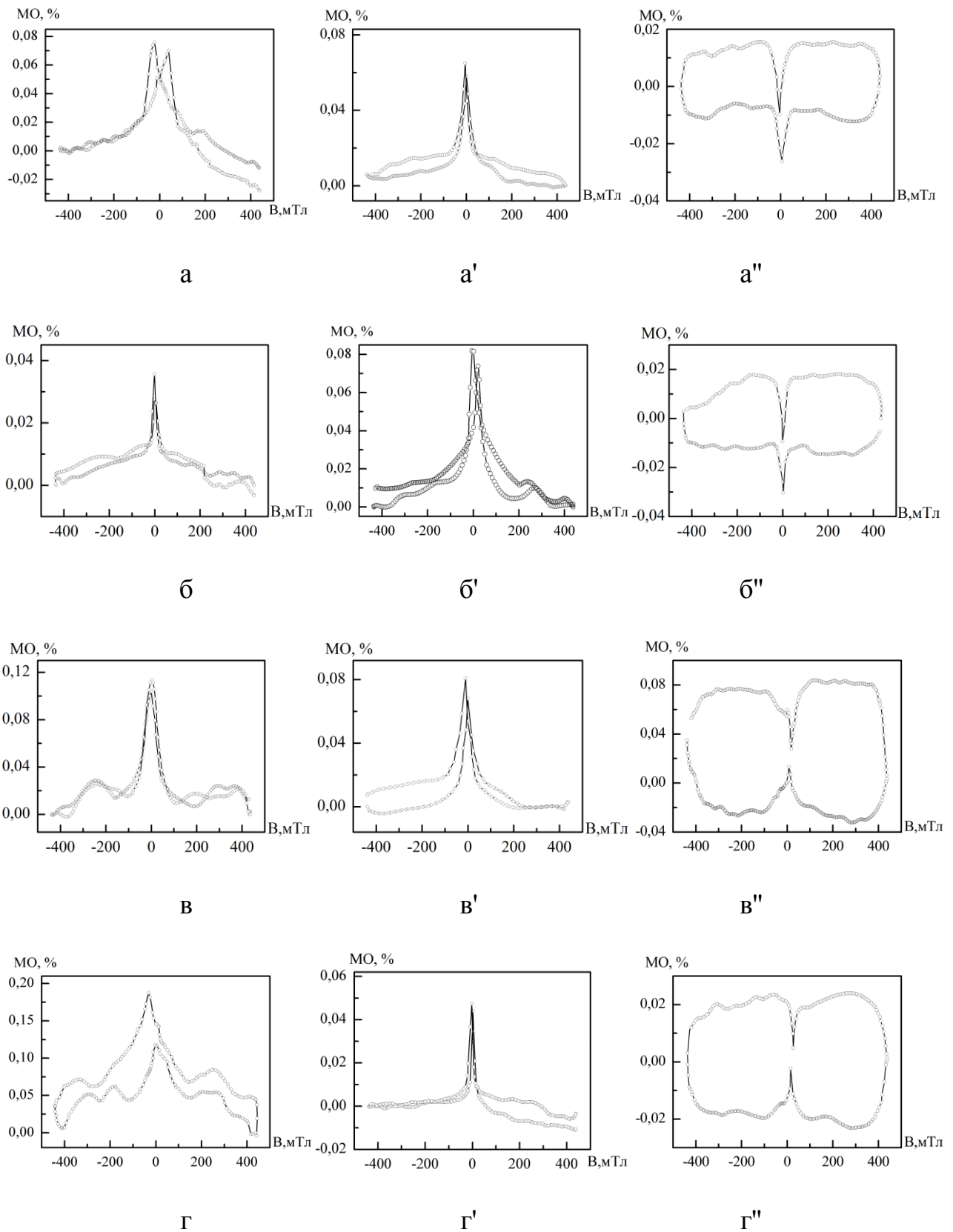


Рис. 5.4. Польові залежності магнітоопору зразків Co(40)/П ( $a$ ,  $a'$ ,  $a''$ ), Co(20)/Co(20)/П ( $b$ ,  $b'$ ,  $b''$ ), Ru(20)/Co(20)/П ( $v$ ,  $v'$ ,  $v''$ ), Ru(10)/Co(10)/Co(10)/П ( $\Gamma$ ,  $\Gamma'$ ,  $\Gamma''$ ) після відпалювання до 500 К. Геометрії вимірювання (зліва направо): перпендикулярна, поперечна, поздовжня. П – підкладка.

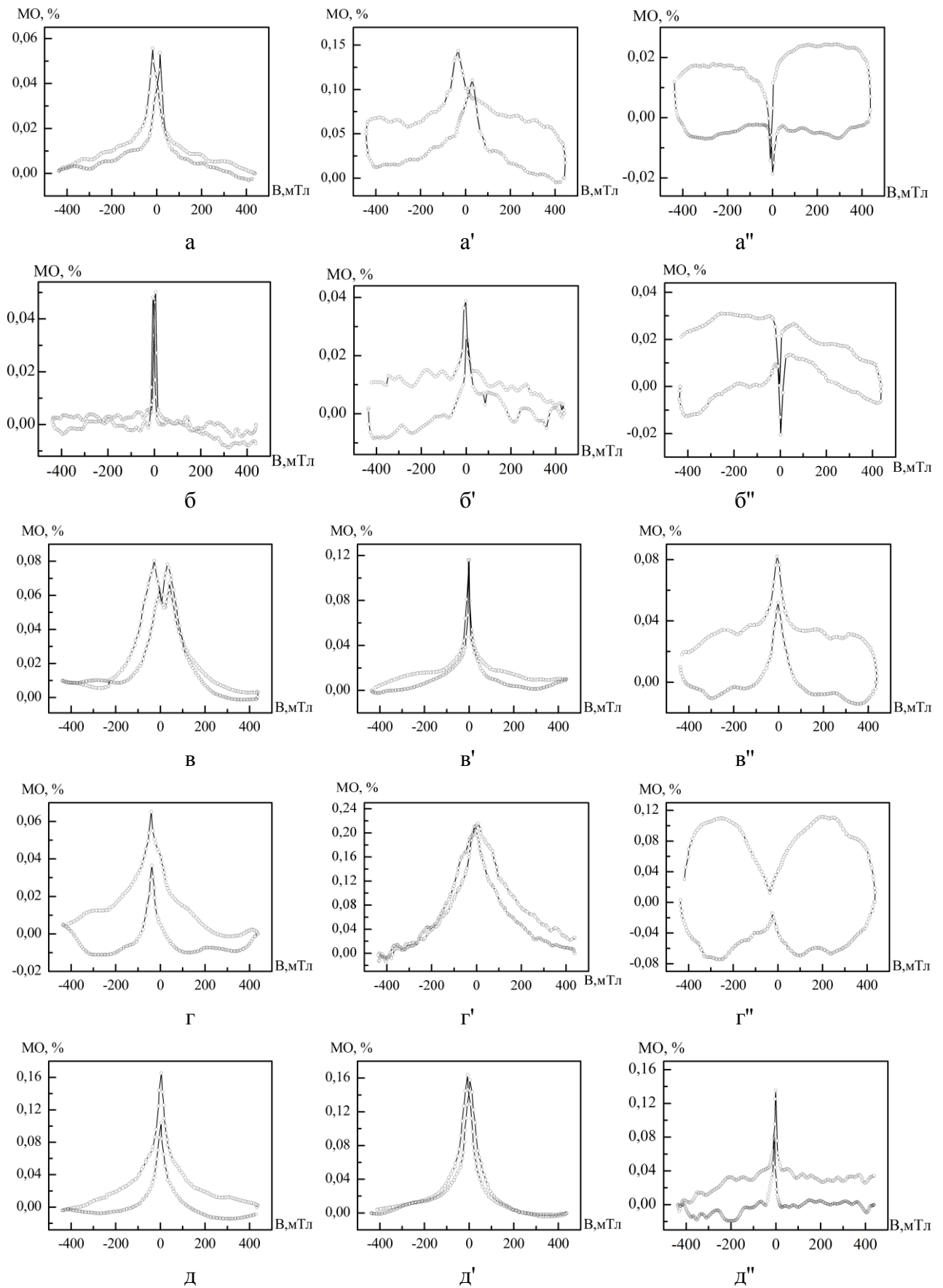


Рис. 5.5. Польові залежності магнітоопору зразків  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(5)/\text{Co}(20)/\Pi$  (а, а', а''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(8)/\text{Co}(20)/\Pi$  (б, б', б''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\Pi$  (в, в', в''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(10)/\text{Co}(10)/\text{Co}(10)\Pi$  (г, г', г'') та  $[\text{Co}(3)/\text{Ru}(3)]_5/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\Pi$  (д, д', д'') при відпалюванні до 500 К.

У наших дослідженнях передбачалося, що використання мультишару на основі Co і Ru може призвести до збільшення термічної стійкості всієї приладової плівкової структури. Слід також відмітити, що мультишар у складі спін-клапана може працювати самостійно, що значно розширює функціональність такої структури як приладового елемента спінтроники або чутливого елемента сенсорної електроніки.

Проаналізуємо результати дослідження впливу умов термообробки на величину магнітоопору. Як бачимо з рис.5.3 та рис. 5.5 при великих товщинах магнітних шарів ( $d_F = (10 - 15)$  нм) для тришарових плівок Co/Ru/Co/П та багатошарових  $[Co/Ru]_5/Ru/Co/П$  після відпалювання при температурі 500 К зберігається ізотропний характер МО. При цьому величина ізотропного магнітоопору збільшується у 1,2-2 рази для тришарової структури Co/Ru/Co/П та у 2-3 рази для багатошарових плівок  $[Co/Ru]_5/Ru/Co/П$ . Причинами збільшення величини магнітоопору, на нашу думку, можуть бути удосконалення кристалічної структури та оптимізація жорсткостей інтерфейсів. Як відзначають автори [161], у даній ситуації не виключено, що крім зазначених вище причин на поведінку величини ізотропного МО плівок також впливає механізм розсіювання електронів у магнітних шарах, пов'язаний із шорсткостями міжзеренних границь. Так, зі збільшенням температури відпалювання збільшується глибина дифузії проміжного шару Ru в об'ємі магнітних шарів, що зумовлює зростання ролі спін-залежного розсіювання на границях зерен в ефекті ГМО плівок. Відпалювання, що стимулює процеси дифузії, призводить до появи надлишкових вакансій в об'ємі магнітних шарів, що також є причиною невеликого росту ГМО, оскільки збільшується потік спін-поляризованих електронів, що рухаються до границі розділу між шарами.

Для більш глибокого аналізу причин зміни ізотропного магнітоопору проаналізуємо залежності питомого опору  $\rho$  та величини  $\Delta R_{max}$  від температури відпалювання. Як видно з результатів досліджень електрофізичних властивостей тришарових систем, які представлені у 4 розділі, для всіх досліджуваних зразків у процесі відпалювання питомий опір незворотно зменшується. Слід зазначити, що питомий опір свіжосконденсованих плівок

суттєво залежить від товщини шарів та від концентрації компонент у магнітних шарах. Так, для плівок з  $d_F = (10 - 20)$  нм та  $d_N = (5 - 10)$  нм величина питомого опору складає  $(4-6) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а для плівок з  $d_N = (10-20)$  нм— $(2-4) \cdot 10^{-6}$  Ом·м. Така відмінність, на нашу думку, пов'язана з різною дефектністю шарів. Великі значення питомого опору тришарових систем у порівнянні зі значеннями питомого опору для чистих металів у масивному стані пояснюється як більш дефектною структурою самих тонких шарів та існуванням дефектів на границях поділу шарів з однієї сторони, так і малими (у порівнянні з масивним станом) розмірами кристалітів та розмірними ефектами електропровідності з другої сторони.

Таким чином, відпалювання ( $T_B = 500$  К) призводить до незворотнього зменшення питомого опору в 2,5–4 рази, зумовленого заліковуванням дефектів кристалічної будови шарів. Основними причинами, які призводять до збільшення магніторезистивного відношення при низькотемпературному відпалюванні є заліковування дефектів кристалічної структури та оптимізація шорскостей інтерфейсів. У зразках, отриманих електронно-променевим випаровуванням, шорскості можуть зменшуватися внаслідок згладжування інтерфейсів. Такий процес можливий завдяки зниженню вільної енергії структури внаслідок дифузії атомів вздовж межі поділу для зменшення її площі. Зауважимо, що відпалювання при температурі 600 К також призводить лише до зростання як анізотропного так і ізотропного МО (рис. 5.6 та 5.7). Причини які обумовлюють збільшення величини магнітоопору після відпалювання за температури 600 К такі ж як і у випадку відпалювання за температури 500 К.

Явище зміни величини  $(\Delta R/R_0)_{\max}$  у процесі поетапного відпалювання може бути зумовлене як збільшенням  $\Delta R = R_{\max} - R_s$ , ( $R_{\max}$  – електричний опір зразка, який виміряний у полі  $B=B_C$ ,  $R_s$ -електричний опір зразка, який виміряний у максимальному полі), так і зменшенням  $R_s$ . Справді, обидві ці величини ( $R_{\max}, R_s$ ) у процесі поетапного відпалювання зменшувалися. Але таким чином, що відношення  $(\Delta R/R_0)_{\max}$  може як збільшуватись, так і зменшуватись. Зменшення опору плівкових систем відбувається внаслідок

згладжування поверхневих меж плівок (зазначимо, що загальна товщина структури менша СДВП електронів) – це так зване підвищення ступеня «дзеркальності відбиття» [161]. Ріст величини  $\Delta R$  пояснити досить складно, але і це явище, імовірно, пов'язане з процесами, які відбуваються у процесі відпалювання в при поверхневих областях розділу (не лише зовнішніх, але і внутрішніх). Як показано в теоретичній роботі [162], коли амплітуда шорсткості незначна, то розсіяння електронів зовнішніми межами зразка та інтерфейсами практично дзеркальне, тому ефект ГМО в цьому випадку максимальний. При збільшенні величини шорсткостей величина ефекту ГМО зменшується в результаті втрати кореляції між падаючими і відбитими електронами. В плівкових системах, у яких їх компоненти слабборозчинні один в одному (до них відносяться і досліджувані системи), шорсткості границь поділу можуть суттєво згладжуватися при відпалюванні, що і дає результуюче підвищення величини  $\Delta R$  і, відповідно,  $(\Delta R/R_0)_{\max}$ . На жаль, експериментально перевірити цей факт досить важко у зв'язку з тим, що зміна шорсткостей повинна відбуватися у вузькому інтервалі (порядку декількох ангстрем).

Узагальнюючи результати дослідження впливу температури відпалювання на величину ізотропного магнітоопору можна зазначити наступне. По-перше – максимальне значення величини ГМО для свіжосконденсованих (0,2 %), відпалених за температури 500 К (0,5 %) та відпалених при температурі 600 К (1%) плівкових систем спостерігається для тришарових плівок Co/Ru/Co/П. По-друге – максимальне зростання величини ізотропного магнітоопору (у 7-10 разів) після відпалювання при температурі 600 К спостерігається для багат шарових плівок [Co/Ru]<sub>5</sub>/Ru/Co/П. По-третє – для плівок Co/Ru/Co/П та [Co/Ru]<sub>5</sub>/Ru/Co/П хід залежності магнітоопору від температури відпалювання носить монотонний характер. Величина ізотропного МО лише збільшується при підвищенні температури відпалювання.

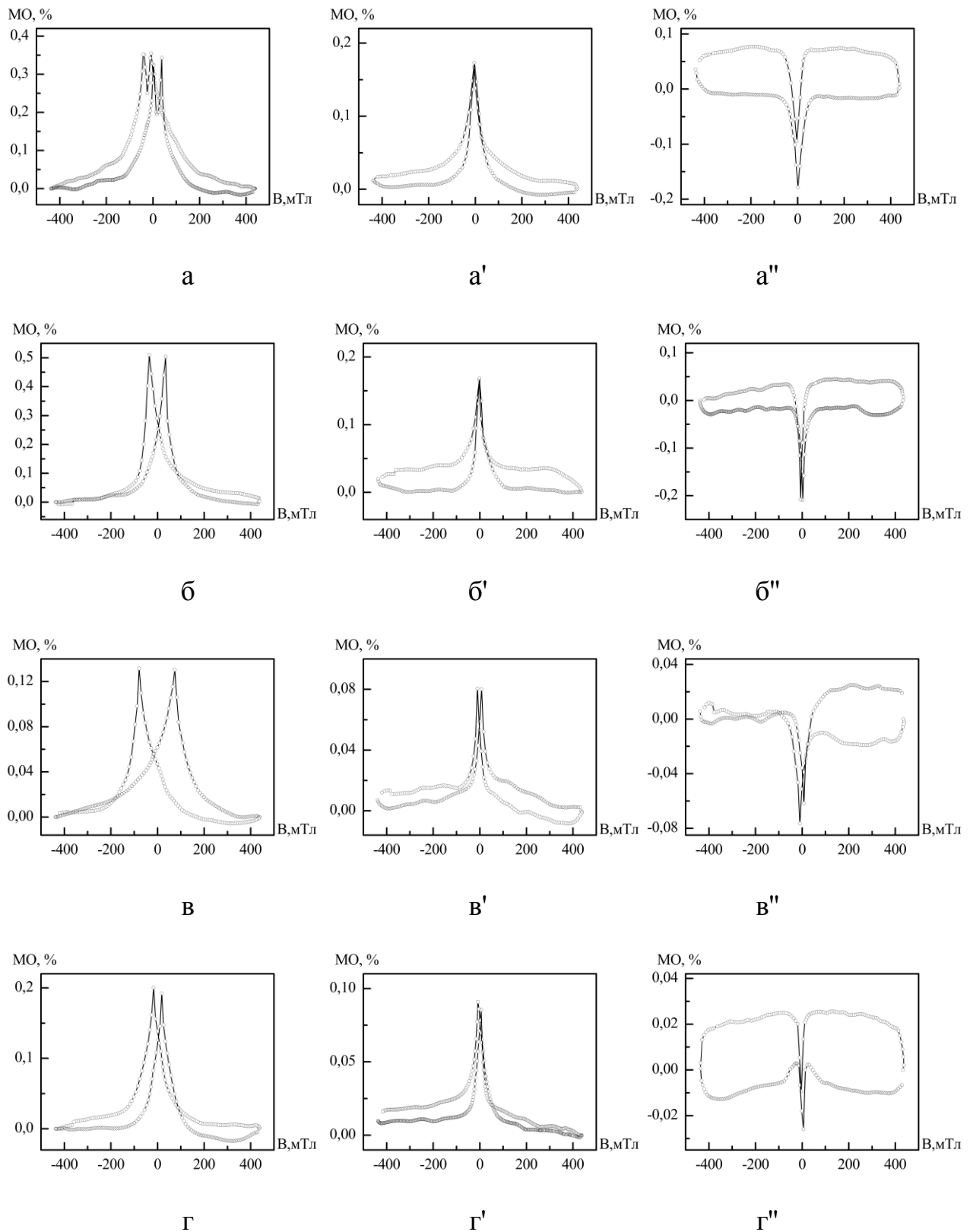


Рис. 5.6. Польові залежності магнітоопору зразків  $\text{Co}(40)/\text{Pi}$  (а, а', а''),  $\text{Co}(20)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (б, б', б''),  $\text{Cu}(20)/\text{Co}(20)/\text{Pi}$  (в, в', в''),  $\text{Cu}(10)/\text{Co}(10)/\text{Co}(10)/\text{Pi}$  (г, г', г'') після відпалювання до 600 К. Геометрії вимірювання (зліва направо): перпендикулярна, поперечна, поздовжня. П – підкладка.

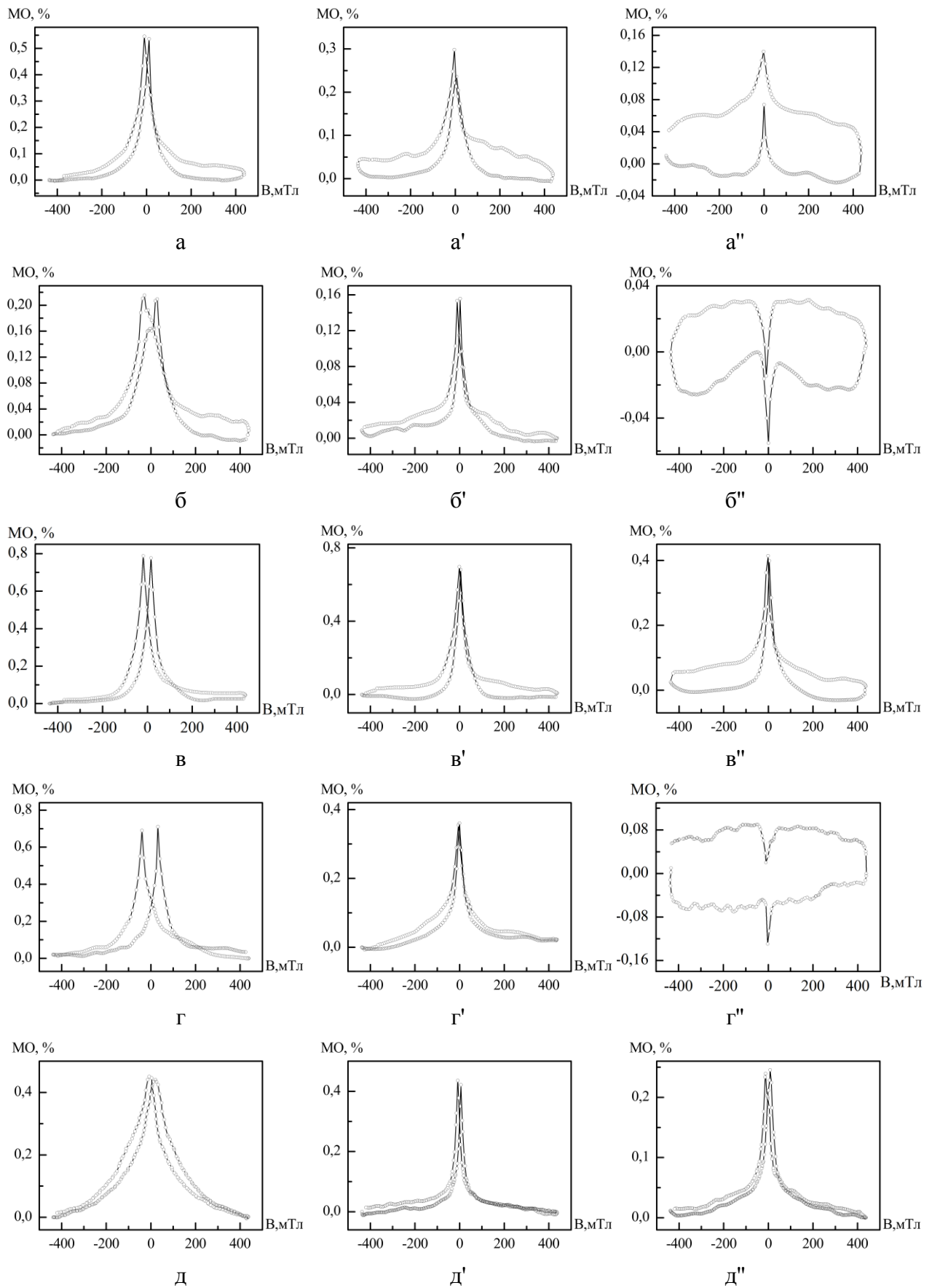


Рис. 5.7. Польові залежності магнітоопору зразків  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(5)/\text{Co}(20)/\Pi$  (а, а', а''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(8)/\text{Co}(20)/\Pi$  (б, б', б''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\Pi$  (в, в', в''),  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(10)/\text{Co}(10)/\text{Co}(10)\Pi$  (г, г', г'') та  $[\text{Co}(3)/\text{Ru}(3)]_5/\text{Ru}(10)/\text{Co}(20)/\Pi$  (д, д', д') при відпалюванні до 600 К.

### 5.3 Магніторезистивні властивості багатошарових спін-клапанних структур на основі плівок Co і Cu [117,163-164]

На даний час існує достатньо велика кількість різних типів спін-вентильних структур (з нижнім розташуванням антиферромагнетика, з верхнім розташуванням антиферромагнетика, подвійна чи симетрична спін-вентильна структура та ін. [157, 165-166]). Однією з найбільш цікавих є структура у вигляді комбінації магнітожостких і магнітом'яких шарів, розділених відносно товстим немагнітним прошарком, наприклад Ru, Cu або Au (асиметричні структури). Такі структури є перспективними для прикладного використання у галузях функціональної електроніки внаслідок своїх покращених характеристик (достатньо великі значення ефекту ГМО, низькі поля насичення та ін).

Згідно даних робіт [167-169] функціональні елементи спін-вентильних структур із робочим магнітним шаром у вигляді синтетичного антиферромагнетика повинні мати наступні параметри: значення товщини верхнього (м'якого) шару повинно відповідати величині у розмірі близько  $15 \div 20$  % від товщини нижнього (жорсткого) шару (2 - 5 та 20 нм відповідно). Застосування такого поєднання забезпечує функціонування в магнітному полі всього вентилію. Верхній магнітний шар (тонший шар Co) є значно більш чутливим до зміни величини індуктивності магнітного поля  $B$ . Виходячи з цього процес перемагнічування своєї доменної структури відбувається при менших значеннях  $B$ , в той час як нижньому магнітному шару (з товщиною близько 20 нм) необхідне дещо більше поле перемагнічування.

Спін-вентильний ефект відбувається в інтервалі  $\Delta B$ , що представляє собою інтервал полів від 0 до кінця перемагнічування верхнього і нижнього шарів. Слід відмітити, що величина  $\Delta B$  є прямо пропорційною до значення величини магнітоопору. Виходячи з вищесказаного можливо припустити, що сформована за такими принципами система за наявності зміни зовнішнього магнітного поля здатна формувати біполярний електричний сигнал з високою амплітудою.



Автори робіт [170-171] пропонують конденсувати магнітні шари Co за різної температури підкладки ( $T_n$ ), що в свою чергу має додатково підсилити різницю характеристик 1 та 2 робочих (магнітних) шарів. Плівка Co ( $d = 20$  нм) формується при  $T_n = 900$  К, у той час як верхній (тонкий шар з  $d = (5 \div 6)$  нм) осаджується за кімнатної температури. Згідно даної методики формування магнітних шарів, коерцетивність плівки сконденсованої за  $T_n = 900$  К є приблизно у 5 разів більшою ніж у плівки, яка була осаджена при  $T_n = 300$  К.

Як і у випадку формування структур з використанням немагнітної складової Ru, задля уникнення можливості окиснення верхнього магнітного шару Co та покращення надійності контактів вимірювальних приладів при дослідженні магніторезистивних властивостей, зразки були додаткового покриті допоміжним шаром Au товщиною близько 3 нм. Тонкі плівки Cr були осаджені з метою покращення адгезії зразка до поверхні підкладки.

### 5.3.1 Псевдо спін-вентильні структури на основі Co і Cu

Дослідження магніторезистивних властивостей та характеристик функціональних спін-вентильних структур на основі Co і Cu були проведені для серії зразків, у яких залишалася незмінною товщина магнітних шарів зі змінною товщиною немагнітного шару Cu. Так, в ході експерименту були отримані зразки типу Au (3)/Co (5)/Cu ( $x$ )/Co (20)/Cr(3)/П, де  $x = 2 - 10$  нм. Результати цих досліджень приведені на рисунку 5.8 та в таблиці 5.2. Зміну характеру польових залежностей МО з ростом температури відпалювання можна пояснити нестабільністю інтерфейсів у даній системі, що скоріш за все пов'язано з процесами утворення твердих розчинів Cu (Co). Найбільші значення величини МО, що знаходяться в діапазоні  $0,15 \div 0,42$  % і максимальні показники магнітної чутливості  $S_B = (0,2 \div 2,4) \times 10^{-2}$  %/(мТл) при  $T_B = 700$  К отримані у системах з товщиною немагнітного прошарку  $d_{Cu} = 8-10$  нм.

У випадку системи Au(3)/Co(3)/Cu(6)/Co(20)/Cr(3)/П, за умови попередньої термічної обробки нижнього магнітного шару Co(20) до 900 К, під

час досліджень магніторезистивних властивостей ( $T_v = 300$  К) були отримані порівняно високі значення величини МО (близько 1,2 %). Це дає підстави стверджувати про наявність ознак ГМО у випадку вищенаведеної функціональної структури та доцільність застосування методики попередньої обробки нижнього магнітного шару (рис. 5.9). Звертає увагу на себе той факт, що у разі конденсації структури на підкладки за температури 300 К, подальше термічне відпалювання псевдо спін-вентильної структури Au(3)/Co(3)/Cu(6)/Co(20)/Cr(3)/П до 700 К призводить до поступового зменшення величини МО. Дане явище можна пояснити утворенням у немагнітному прошарку мікроотворів.

### 5.3.2 Приладові наноструктури спін-клапанного типу на основі мультишарів Co/Cu

Аналізуючи результати магніторезистивних досліджень мультишарів типу [Co/Cu]<sub>n</sub>/П та спін-вентильних структур на їх основі, слід відмітити, що польові залежності можуть мати гістерезисний або без гістерезисний характер (рисунок 5.10). Відсутність гістерезису магніторезистивного ефекту можна пояснити наявністю антиферромагнітної взаємодії між шарами Co. Підтвердженням цього є великі поля насичення (більше 0,4 Тл). Гістерезисні польові залежності МО характерні для структур спін-вентильного типу з синтетичним антиферромагнетиком. У таких структурах перехід від паралельної до антипаралельної конфігурації здійснюється за допомогою зовнішнього магнітного поля. Підтвердженням цього є відносно малі поля насичення польових залежностей МО таких структур (близько 0,2 Тл).

Найбільше значення величини МО = 0,25 % зафіксовано у зразках, де кількість повторів фрагменту мультишару складає  $n = 10$ . Слід зазначити, що у випадку збільшення  $T_v$  до 700 К форма польових залежностей магнітоопору, які зображені на рисунку 5.10 (б), приймає порівняно більш лінійний вигляд, проте істотних змін їх характеру і величин значень МО не спостерігається.

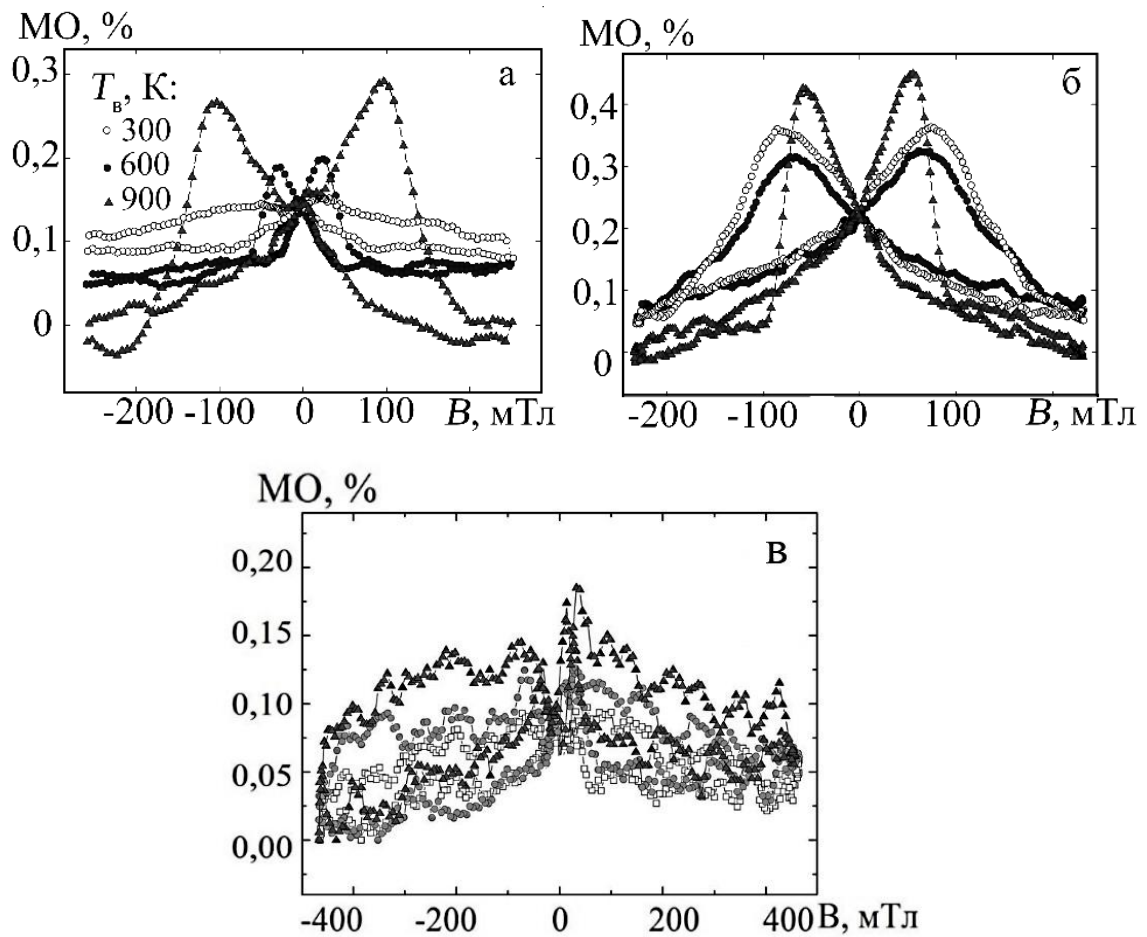


Рис. 5.8. Польові залежності магнітоопору плівкових систем спіньвентильного типу Au(3)/Co(5)/Cu( $x$ )/Co(20)/Cr(3)/П, де  $x = 5$  (а), 8 (б) та 10 (в) нм в поздовжній геометрії вимірювання при різних  $T_B$ , К:  $\circ$  – 300;  $\bullet$  – 600;  $\blacktriangle$  – 700

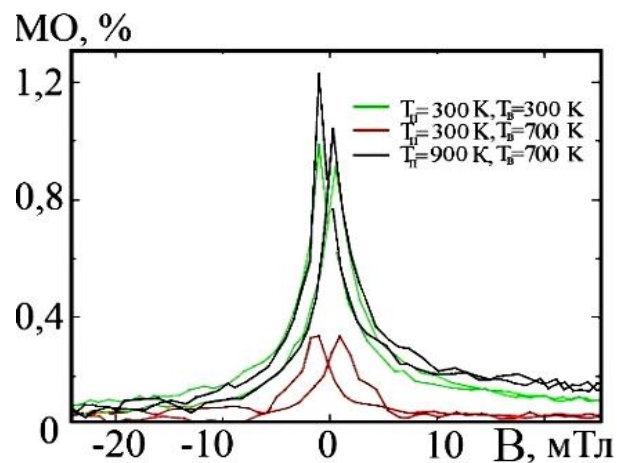


Рис. 5.9. Польові залежності магнітоопору функціонального псевдоспінвентильної структури Au(3)/Co(3)/Cu(6)/Co(20)/Cr(3)/П

Таблиця 5.2

**Магнітні характеристики структур спін-вентильного типу Au(3)/Co(5)/Cu(x)/Co(20)Cr(3)/П зі змінною товщиною шару Cu в поздовжній геометрії вимірювання.  $\Delta B$  – робочий інтервал значень індуктивності магнітного поля,  $S_B$  – магнітна чутливість**

$x$ , нм	$T_B$ , К	$\Delta B$ , мТл	$S_B \times 10^2$ , %/мТл
2	300	37,40	0,1
	700	129,80	0,1
	900	78,04	0,1
4	300	34,10	0,1
	700	101,30	0,1
	900	52,14	0,1
5	300	32,12	0,1
	700	74,56	0,2
	900	29,78	0,4
8	300	35,20	0,2
	700	37,04	0,1
	900	15,30	0,7
10	300	10,10	1,4
	700	12,40	0,9
	900	9,70	2,4

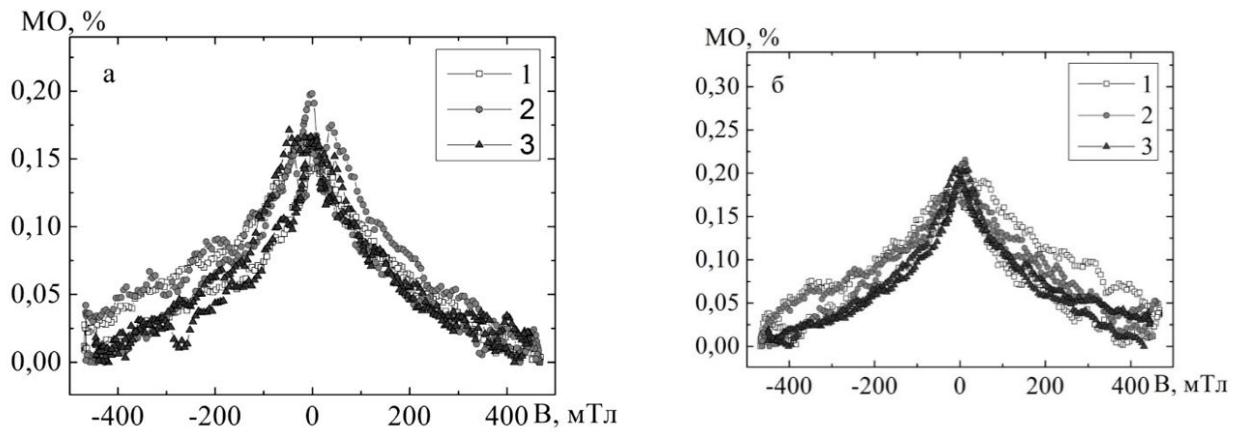


Рис.5.10. МО мультишарів  $\text{Au}(3)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_6/\text{Cr}(3)/\Pi$  (а) та  $\text{Au}(3)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_{10}/\text{Cr}(3)/\Pi$  (б) в поздовжній геометрії вимірювання при різних  $T_{\text{в}}$ , К: 1 – 300; 2 – 600; 3 – 700

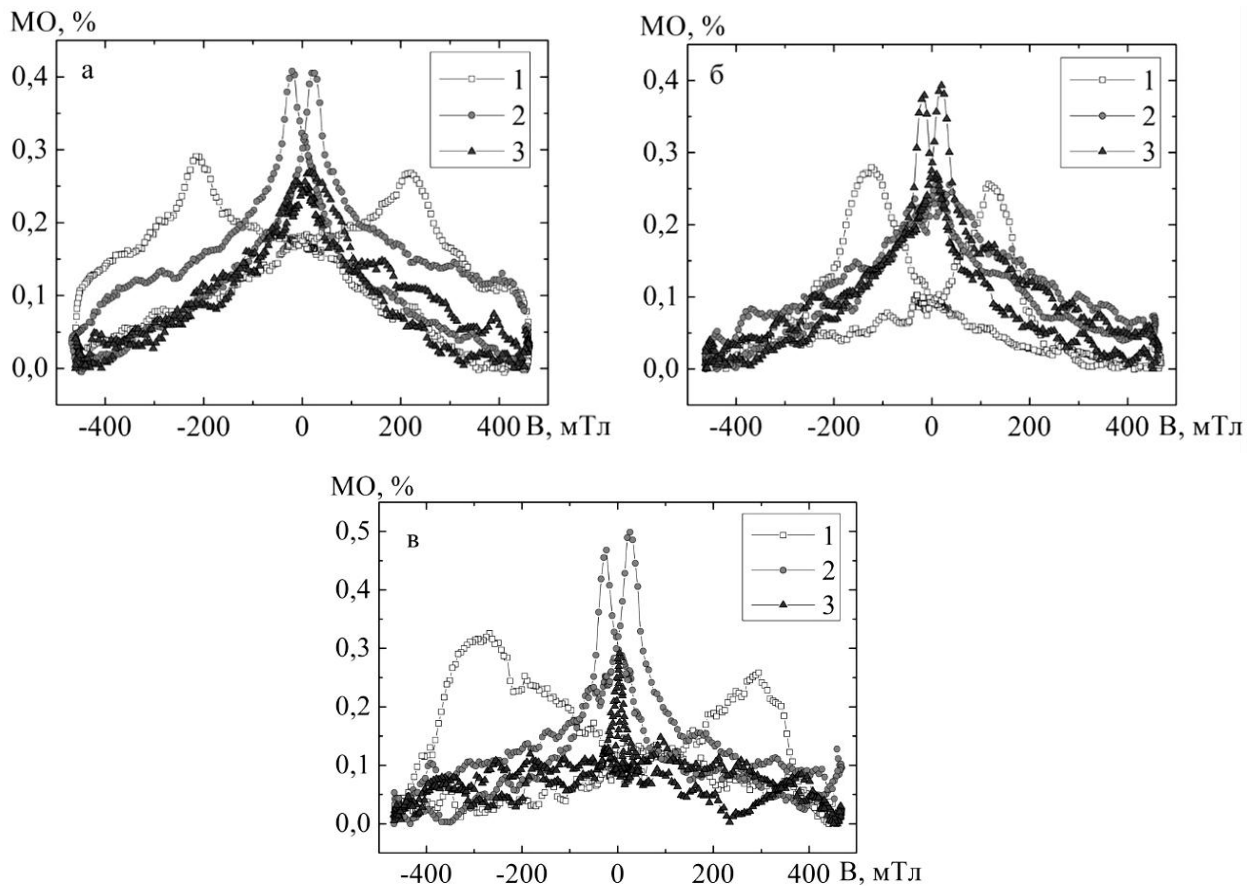


Рис. 5.11. МО плівкової структури спін-клапанного типу  $\text{Au}(3)/\text{Co}(5)/\text{Cu}(6)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_8/\Pi$  при  $T_{\text{в}} = 300$  (а), 600 (б) та 700 (в) К в перпендикулярній (1), поперечній (2) та поздовжній (3) геометрії вимірювання

Один із можливих варіантів формування псевдо спін-вентильних систем, на основі магнітної складової Co і немагнітної Cu, був представлений нами у роботі [163], суть якого так як і в [172,173] полягає у застосуванні мультишару типу  $[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_n$  при формуванні приладових систем спін-вентильного типу замість одного із магнітних шарів у випадку збереження індивідуальності іншого. Як наслідок відбувається помітне зростання величини значення МО в діапазоні  $0,3 \div 0,5 \%$  (рис. 5.11), але слід також відмітити тенденцію до зниження значень чутливості  $S_B$  структури до  $(0,1 \div 0,2) \times 10^{-2} \% / \text{мТл}$  (табл. 5.3 і 5.4). Однією з переваг формування наносистем такого типу є те, що температура відпалювання робить значно менший вплив на характер польових залежностей МО у всіх геометріях вимірювання.

Аналізуючи результати магніторезистивних досліджень системи спін-клапанного типу  $\text{Au}(3)/\text{Co}(5)/\text{Cu}(6)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_8/\text{П}$  (рис.5.11), де нижній магнітний шар Co замінений мультишаром  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$ , слід відмітити переміщення максимумів на представлених польових залежностях при зміні  $T_B$ . Цей процес чітко спостерігається в перпендикулярній геометрії вимірювання, що в свою чергу пов'язано зі зміною коерцитивної сили  $B_C$  верхнього шару Co(5) та його магнітною анізотропією, що виникає через зміну ефективної товщини шару у процесі термодифузії та рекристалізації, а також зміни доменної структури. Магніторезистивні властивості даної системи до  $T_B = 600 \text{ K}$  є стабільними у випадку поперечної та поздовжньої геометрії вимірювання. При подальшій термообробці до  $900 \text{ K}$  фіксується істотне зменшення значень величини МО у поздовжній геометрії (рис. 5.11 б), що пов'язано з процесами руйнування межі поділу магнітного верхнього шару Co з немагнітною складовою Cu у результаті утворення т.р. (Co, Cu).

У випадку використання мультишару  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$  замість верхнього магнітного шару у щойносконденсованих системах фіксуються ознаки анізотропного характеру МО, які в процесі подальшої термічної обробки до  $T_B = 600 \text{ K}$  поступово зникають і залишаються незмінними до  $T_B = 700 \text{ K}$ .

Таблиця 5.3

**Магнітні характеристики плівкових структур спін-клапанного типу  
Au(3)/Co(5)/Cu(6)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>n</sub>/Π з різною кількістю повторів фрагменту  
мультишару *n* в поздовжній геометрії вимірювання**

<i>n</i>	T <sub>c</sub> , К	Δ <i>B</i> , мТл	S <sub>B</sub> ×10 <sup>2</sup> , % / мТл
2	300	47,7	0,7
	700	157,1	0,1
	900	122,0	0,2
6	300	176,4	0,1
	700	61,9	0,2
	900	199,5	0,1
8	300	217,1	0,1
	700	119,7	0,2
	900	281,3	0,1
10	300	47,5	0,1
	700	67,1	0,1
	900	184,6	0,1

Таблиця 5.4

**Магнітні характеристики плівкових структур спін-клапанного типу  
Au(3)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>n</sub>/Cu(5)/Co(20)/Π з різною кількістю повторів фрагменту  
мультишару *n* в поздовжній геометрії вимірювання**

<i>n</i>	T, К	Δ <i>B</i> , мТл	S <sub>B</sub> ×10 <sup>2</sup> , % / мТл
2	300	37,4	0,1
	700	129,8	0,1
	900	78,0	0,1
4	300	15,3	1,2
	700	78,4	0,3
	900	123,2	0,2

Дана стабільність магніторезистивних властивостей пояснюється наявністю у структурах нижнього магнітного шару Co, початкова товщина якого складає 20 нм, який при термічній обробці залишається структурно суцільним. Внаслідок термовідпалювання відбувається процес збільшення середнього розміру кристалітів [174], що в свою чергу призводить до підвищення коерцетивності.

Порівняно малі значення показників чутливості  $S_B$  у наносистемах спіноклапанного типу сформованих на основі мультишарів Co і Cu за більших значень величини МО (таблиця 5.3 та 5.4) можна пояснити високою швидкістю перемикання з одного магнітного стану в інший. Дана властивість дозволяє використовувати такі наносистеми при виготовленні цифрових функціональних елементів спінтроники. Системи виконані у вигляді мультишару, який має високі показники магнітної чутливості, задовольняє технічні характеристики необхідні при створенні тонкоплівкових магнітних чутливих елементів сенсорів магнітного поля у робочому діапазоні полів до 500 мТл.

### Висновки до розділу 5

1. Розділення двох магнітних шарів Co про шарком Ru приводить до появи між ними непрямої антиферомагнітної взаємодії. При накладанні зовнішнього магнітного поля система переходить до феромагнітної конфігурації.

2. У тришарових зразках типу Co/Ru/Co, за умови термічної обробки до 600 К, фіксується перехід до ізотропного характеру МО, який обумовлений реалізацією спін-залежного розсіювання електронів провідності.

3. Найбільші значення величини МО фіксуються у тришарових системах Co/Ru/Co з товщиною проміжного шару Ru до 10 нм та модифікованих мультишарових системах і складають близько 0,5-0,7 %.

4. Плівкову систему спіноклапанного типу Co(5)/Cu(x)/Co(20)/П доцільно модифікувати використовуючи замість одного з магнітних шарів Co мультишар



$[Co/Cu]_n$ . Дана модифікація призводить до підвищення значень величини  $MO = 0,3 \div 0,5 \%$ , та підвищення швидкості перемикання з одного магнітного стану в інший, проте фіксується зменшення магнітної чутливості до  $S_B = (0,1 \div 0,2) \times 10^{-2} \% / \text{мТл}$ .

5. Зразки з різною товщиною магнітних робочих шарів, які мають магнітну чутливість більше  $8,0 \%/Tл$ , доцільно використовувати для детектування магнітних полів у діапазоні від 150 до 600 мТл. Малий показник магнітної чутливості забезпечить більш точний процес вимірювання та меншу похибку, збільшену роздільну здатність. Структури з найбільшими значеннями магнітної чутливості, можуть бути використані в схемах як аналогового так і цифрового походження для швидкого реагування на відповідну зміну магнітного потоку.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішена задача комплексних досліджень фізичних властивостей кристалічної структури, фазового складу, електрофізичних (зокрема, питомого опору і термічного коефіцієнту опору, енергій заліковування дефектів) та магніторезистивних властивостей, а також дифузійних процесів на інтерфейсах в дво- і багатошарових плівкових систем на основі Ru і Co, мультишарах  $[\text{Ru}/\text{Co}]_n/\text{П}$  та приладових плівкових систем спін-клапанного типу на їх основі. Науково-практичні результати роботи можна сформулювати наступним чином:

1. Показано, що фізичні властивості плівок Ru мають розмірну залежність, а їх структура визначається умовами формування зразків:

- тонкі плівки Ru, осаджені за температури підкладки 300 та 450 К, для всього досліджуваного діапазону товщин ( $d = (10-100)$  нм), мають однорідну нанодисперсну кристалічну структуру з середнім розміром кристалітів  $L_{\text{ср}} = 5-15$  нм, а фазовий склад відповідає ГЦП-Ru ( $a = (0,270 \pm 0,001)$  нм та  $c = (0,430 \pm 0,001)$  нм). Процес високотемпературного відпалювання до  $T_{\text{в}} = 900$  К сприяє зростанню середнього розміру кристалітів, яке, однак є незначним, і величина  $L_{\text{ср}}$  не перевищує 20 нм. При цьому відбувається помітне зростання шорсткості поверхні плівок Ru;

- при ефективних товщинах  $d \leq 10$  нм одношарові плівки Ru до і після термообробки мають несучільну квазіаморфну лабіринтну структуру;

- отримані розмірні залежності питомого опору  $\rho$  та термічного коефіцієнту опору  $\beta$  для одношарових плівок Ru/П свідчать про те, що при збільшенні товщини зразків відбувається зменшення величини  $\rho$  з  $6 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  Ом·м зростання коефіцієнту  $\beta$  з  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $2.2 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>, що узгоджується з уявленням про розмірний ефект в тонких металевих плівках;

- з ростом товщини зразків в межах 10 до 100 нм відбувається зменшення енергій активації заліковування дефектів  $E_{\text{м}}$ , розрахованою за

теорією Венда, з 0,9 до 0,4 еВ, що пов'язано зі змінами внеску меж зерен в процесі заліковування дефектів при термовідпалюванні.

2. Дво- та багатошарові плівкові системи на основі Ru та Co, у тому числі і мультишари  $[\text{Ru/Co}]_n/\text{П}$ , після отримання та термічної обробки зразків до температур 600 К мають двофазний склад: ГЦП-Ru + ГЦП-Co. Незалежно від товщини окремих шарів та кількості повторів бiшару у багатошаровій структурі, значення середнього розміру кристалітів  $L_{\text{cp}}$  зразків до відпалювання не перевищують 15 нм. Помітне зростання  $L_{\text{cp}}$  до 30 нм відбувається лише в процесі високотемпературної термообробки до 900 К. Додаковий аналіз дифузійних процесів на межах поділу шарів в системі Ru/Co/П свідчить про збереження індивідуальності кожного з шарів навіть під впливом іонно-стимульованої дифузії, яка виникає під час дослідження методом ВІМС.

3. Проведене комплексне дослідження особливостей структурно-фазового стану, електрофізичних та магніторезистивних властивостей в діапазоні температур відпалювання 300 – 600 К на прикладі плівкової системи  $\text{Co}(20)/\text{Ru}(x)/\text{Co}(20)/\text{П}$ , де  $x = 5\text{-}20$  нм, а також на випадок коли шар Ru рутенію був замінений штучною межею за рахунок зупинки процесу конденсації зразка ( $x = 0$ ), дозволило встановити, що використання проміжного шару Ru для розділення магнітних шарів Co є ефективним для формування непрямой антиферромагнітної взаємодії між ферромагнітними шарами.

4. Показано, що перехід від анізотропного до ізотропного магніторезистивного ефектів, який обумовлений реалізацією спін-залежного розсіювання електронів провідності, для структур типу Co/Ru/Co/П та приладових структур спін-клапанного типу з використанням мультишару  $[\text{Ru/Co}]_n/\text{Ru/Co/П}$  є можливим лише за умови термічної обробки до 600 К. Найбільші значення величини МО фіксуються у тришарових системах Co/Ru/Co з товщиною проміжного шару Ru до 10 нм та модифікованих мультишаровах і складають близько 0,5-0,7 %.

5. Виходячи із відомих даних стосовно класичної системи Cu/Co, за результатами комплексних експериментальних досліджень структурно-

фазового стану, електрофізичних (аналіз даних результатів проводився з урахуванням апробації відомих теоретичних моделей розмірного ефекту для багатошарових систем) та магніторезистивних властивостей плівкових систем на основі Co та Ru, була запропонована методика модифікації простих псевдо-спін-клапанних приладових систем Co/Cu(Ru)/Co/П шляхом заміни верхнього феромагнітного шару на мультишар  $[Co/Cu]_n$  або  $[Ru/Co]_n$ . Показано, що така модифікація є ефективною, оскільки при відносно не змінному значенні величини МО призводить до підвищення швидкості перемикання з одного магнітного стану в інший всієї системи, хоча при цьому й фіксується зменшення магнітної чутливості системи до  $S_B = (0,1 - 0,2) \times 10^{-2} \% / \text{мТл}$ .

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Aaltonen T. Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition / T. Aaltonen, P. Alen, M. Ritala, M. Leskela // Chem. Vap. Deposition. – 2003. – V. 9 № 1. – P.45–49.
2. Jelenkovic E.V. Thermally grown ruthenium oxide thin films / E.V. Jelenkovic, K.Y. Tong // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2004. – V. 22. – P. 2319–2327.
3. Platinum-Group Metals // Minerals Yearbook / – Washington: U.S. Department of the Interior. – 2006. – P. 57–73.
4. Arushanov K.A. TOF-SIMS study on surface modification of reed switch blades by pulsing nitrogen plasma / K.A. Arushanov, M.N. Drozdov, S.M. Karabanov, I.A. Zeltser, A. Tolstogouzov // Appl. Surf. Sci. – 2013. – V. 265. – P. 642–647.
5. Zou H.K. Enhanced hardness and age-hardening of TiAlN coatings through Ru-addition / H.K. Zou, L. Chen, K.K. Chang, F. Pei, Y. Du // Scripta Materialia. – 2019. – V. 162. – P. 382–386.
6. Karabanov S.M. Properties of contact coatings based on ruthenium nanofilms for MEMS switches / S.M. Karabanov, N.A. Verlov, D.V. Suvorov et al // Tech. Phys. Lett. – 2015. – V. 41. – P. 691–693.
7. Bueno T. E. P. Noncollinear ferromagnetic easy axes in Py/Ru/FeCo/IrMn spin valves induced by oblique deposition / T. E. P. Bueno, D.E. Parreiras, G.F.M. Gomes, S. Michea, R.L. Rodríguez-Suárez et al // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – P. 242404–1–4.
8. Lohvynov A.M. Structural-phase state and electrophysical properties of Ru thin films / A.M. Lohvynov, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2016. – V. 5. – P. 01NTF22-1-3.
9. Yeo S. Ruthenium and ruthenium dioxide thin films deposited by atomic layer deposition using a novel zero-valent metalorganic precursor, (ethylbenzene)(1,3-butadiene)Ru(0), and molecular oxygen / S. Yeo, J.-Y. Park, S.-

J. Lee, D.-J. Lee // *Microelectronic Engineering*. – 2015. – V. 137. – P. 16–22.

10. Vasilyev V. Properties of thermally annealed ruthenium thin films grown on seed layers in a low-temperature selective deposition region / V. Vasilyev, K. Mogilnikov, Y.W.Song // *Current Applied Physics*. – 2009. – V. 9. – P. e148–151.

11. Hirohata A. Review on Spintronics: Principles and Device Applications / A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, L. Prejbeanu, B. Diény et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 504. – P. 166711–166739.

12. Jung H.J. Atomic Layer Deposition of Ruthenium and Ruthenium Oxide Thin Films from a Zero-Valent (1,5-Hexadiene)(1-isopropyl-4-methylbenzene)ruthenium Complex and O<sub>2</sub> / H.J. Jung, J.H. Han, E.Ae. Jung, B.K. Park, J.-H. Hwang, S.U. Son et al. // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 7083–7090.

13. Chawla N. Characterization and Adhesion in Cu/Ru/SiO<sub>2</sub>/Si Multilayer Nano-scale Structure for Cu Metallization / N. Chawla, S.H. Venkatesh, D.R.P. Singh, T.L. Alford // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2013. – V. 22. – P. 1085–1090.

14. Guitar M.A. Production of single-phase intermetallic films from Ru-Al multilayers / M.A. Guitar, H. Aboulfadl, C. Pauly, P. Leibenguth, S. Migot et al // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – V. 244. – P. 210–216.

15. Yeo S. Atomic layer deposition of ruthenium (Ru) thin films using ethylbenzen-cyclohexadiene Ru(0) as a seed layer for copper metallization / S. Yeo, S.-H. Choi, J.-Y. Park, S.-H. Kim, T. Cheon et al. // *Thin Solid Film*. – 2013. – V. 546. – P. 2–8.

16. Suh Y.-S. Electrical Characteristics of HfO<sub>2</sub> Dielectrics with Ru Metal Gate Electrodes / Y.-S. Suh, H. Lazar, B. Chen, J.-H. Lee, V. Misra // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. F138–F141.

17. Kim S.K. High dielectric constant TiO<sub>2</sub> thin films on a Ru electrode grown at 250 °C by atomic-layer deposition / S.K. Kim, W.-D. Kim, K.M. Kim, C.S. Hwang, J. Jeong // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 4112–4114.

18. Nagano T. Substrate temperature dependence of electrical and structural

properties of Ru films/ T. Nagano, K. Inokuchi, K. Tamahashi, N. Ishikawa, Y. Sasajima, J. Onuki // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – P. 374–379.

19. Perng D.C. Phosphorous doped Ru film for advanced Cu diffusion barriers / D.C. Perng, J.B. Yeh, K.C. Hsu // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – P. 6059–6062.

20. Li Q. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors/ Q. Li, S. Zheng, Y. Xu, H. Xue, H. Pang // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 333. – P. 505–518.

21. Munthali K.V. Investigation of the structural and electrical properties of air-annealed ruthenium thin films on 6H-SiC at different temperatures / K.V. Munthali // *Chinese Journal of Physic.* – 2018. – V. 56 №4. – P. 1420–1426.

22. Wang C. Ruthenium/cobalt binary oxides supported on hollow alumina microspheres as highly efficient catalyst for vinyl chloride oxidation / C. Wang, N. Liu, C. Zhang, X. Liu, X. Li, X. S. Zhao // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 497. – P. 143776–1–8.

23. Han J.H. Chemical Vapor Deposition of Ru Thin Films with an Enhanced Morphology, Thermal Stability, and Electrical Properties Using a RuO<sub>4</sub> Precursor / J.H. Han, S.W. Lee, G.-J. Choi, S.Y. Lee, C.S. Hwang et al. // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 207–209.

24. Josell D. Seedless Superfill: Copper Electrodeposition in Trenches with Ruthenium Barriers / D. Josell, D. Wheeler, C. Witt, T.P. Moffat // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – V. 6. – P. C143–C145.

25. Lane M.W. Liner materials for direct electrodeposition of Cu / M.W. Lane, C.E. Murray, F.R. McFeely, P.M. Vereecken, R. Rosenberg // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 2330–2332.

26. Acharya N. Structural stability, electronic and thermoelectric properties of ruthenium silicide / N. Acharya, H. Pawar, S. P. Sanyal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – P. 154164–1–7.

27. Nandi D. The unique microsphere of ruthenium manganate: Synthesis, structure elucidation, morphology analyses and magnetic property / D. Nandi,

J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, A. K. Bhowmick //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 246. – P. 122845–1–7.

28. Park S.J. Effect oxygen exposure on the quality of atomic layer deposition of ruthenium from bis(cyclopentadienyl)ruthenium and oxygen / S.J. Park, W.H. Kim, W.J. Maeng, Y.S. Tang, C.G. Park et al. // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 7345–7349.

29. Park S.-J. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition ruthenium and electrical characterization as a metal electrode / S.-J. Park, W.H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.J. Maeng, H. Kim // Microelectron. Eng. – 2008. – V. 85. – P. 39–44.

30. Kim H. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices / H. Kim, H.-B.-R. Lee, W.-J. Maeng // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 2563–2580.

31. Kim S.K. Growth of Noble Metal Ru Thin Films by Liquid Injection Atomic Layer Deposition / S.K. Kim, S.H. Elfert, R. Waser //J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 11329–11335.

32. Kim S.K. Investigation on the Growth Initiation of Ru Thin Films by Atomic Layer Deposition / S.K. Kim, J.H. Han, G.H. Kim, C.S. Hwang // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 2850–2856.

33. Rahmouni K. Inverse magnetoresistance in Co/Ru/Co and doped Co/Ru/Co<sub>0.92</sub>Ru<sub>0.08</sub> sandwiches / K. Rahmouni, A. Dinia, D. Stoeffler, K. Ounadjela // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 9475–9481.

34. Tezuka N. CPP-GMR enhancement in spin valves using a thin Ru layer / N. Tezuka, S. Abe, Y. Jiang, K. Inomata // J. Magn. Mag. Mat. – 2005. – V. 290. – P. 1150–1153.

35. Choi S.-J. Demonstration of ultra-high-resolution MFM images using Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>-coated CNT probes / S.-J. Choi, Ki-H. Kim, Y.-J. Cho, Hu-san Lee, Soo-haeng Cho et al // J. Magn. Mag. Mat. – 2010. – V. 322. – P. 332–336.

36. Szumiata T. Interface influence on the properties of Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> films on soft magnetic underlayers – Magnetostrictive and Mössbauer spectrometry studies / T. Szumiata, M. Szumiata, K. Brzózka, B. Górka // J. Magn. Mag. Mat. – 2016. –



V. 401. – P. 943–948.

37. Caruana Finkel A. Influence of soft magnetic underlayers on the magnetic properties of  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  films / A. Caruana Finkel, N. Reeves-McLaren, N.A. Morley // *J. Magn. Mag. Mat.*– 2014. – V. 357. – P. 87–92.

38. Zhang B. Chapter 10 - Magnetic Properties of Nanomaterials / B. Zhang // *Phys. Fund. Nanomater.*– 2018.– P. 387–450.

39. Chernyshova T.A. Spin Valves with the Controlled Shift of Low-Field Hysteresis Loop and High-Sensitive Sensing Elements on Their Basis/ T.A. Chernyshova, M.A. Milyaev, L.I. Naumova [et al.] // *Physics of Metals and Metallography.*– 2018.– V. 119 № 6.– P. 530–535.

40. Guedes A. Study of synthetic ferrimagnet–synthetic antiferromagnet structures for magnetic sensor application / A. Guedes, J.M. Mendes, P.P. Freitas, J. L. Martins // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99. – P. 08B703–1–4.

41. Huang K.-C. Laser printer patterned sacrificed layer for arbitrary design and scalable fabrication of the all-solid-state interdigitated in-planar hydrous ruthenium oxide flexible micro supercapacitors / K.-C. Huang, C.-H. Lin, J.Y. Lin, F.-G. Tseng, C.-K. Hsieh // *Journal of Power Sources.* – 2019. – V. 417. – P. 108–116.

42. Zhong G. Muscovite mica as a universal platform for flexible electronics / G. Zhong, J. Li // *Journal of Materiomics.* – 2019.

43. Li G. Engineering flexible dye-sensitized solar cells for portable electronics / G. Li, L. Sheng, T. Li, J. Hu, P. Li et al // *Solar Energy.* – 2019. – V. 177. – P. 80–98.

44. Krishnia S. Current-induced spin-orbit effective field modulations in synthetic antiferromagnetic structures / S. Krishnia, C. Murapaka, P. Sethi, W.L. Gan, Q.Y. Wong et al // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*– 2019. – V. 475. – P. 327–333.

45. Wu Y. Enhanced spin-orbit torque in Pt/Co/Pt multilayers with inserting Ru layers / Y. Wu, K. Meng, J. Miao, X. Xu, Y. Jiang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2019. – V. 472. – P. 14–31.

46. Chernyshova T. Anhysteretic magnetic reversal of meander-shaped spin valve with synthetic antiferromagnet / T. Chernyshova, L. Naumova, A. Pavlova, I. Maksimova, M. Milyaev, V. Proglyado, V. Ustinov // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – V. 285. – P. 73–88.

47. Shaikh J. S. Synthesis and characterization of Ru doped CuO thin films for supercapacitor based on Bronsted acidic ionic liquid / J.S. Shaikh, R.C. Pawar, R.S. Devan, Y.R. Ma, P.P. Salvi et al // *Electrochim. Acta*. – 2011. – V.56. – P. 2127–2134.

48. Kim Y.T. Highly dispersed ruthenium oxide nanoparticles on carboxylated carbon nanotubes for supercapacitor electrode materials / Y.T. Kim, K. Tadaï // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V.15. – P.4914–4921.

49. Wang X. A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on ripple-like ruthenium oxide–carbon nanotube composite films / X. Wang, Y. Yin, C. Hao, Z. You // *Carbon N. Y.* – 2015. – V.82. – P.436–445.

50. Hong C. T. Patent N0: US 7256971 B2 / C.T. Hong, R.-Y. Tong. – 2004.

51. Helmy H.M. Platinum-group elements fractionation by selective complexing, the Os, Ir, Ru, Rh-arsenide-sulfide systems above 1020 °C / H.M. Helmy, A. Bragagni // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2017. – V. 216. – P. 169–183.

52. Фізичні основи спітроніки: [навчальний посібник] / О.І. Товстолиткін, М.О. Боровий, В.В. Курилюк, В.В. Куницький. – Вінниця: Нілан-ЛТД, 2014. – 500 с.

53. You C.Y. Magnetic noise spectra and spin transfer torque of a magnetic tunnel junction with an exchange biased synthetic ferrimagnetic reference layer / C.Y. You, J. Yoon, S.Y. Park, S. Yuasa, M.H. Jung // *Current Applied Physics*. – 2011. – V.11. – P.e92–e94.

54. Lei Z.Q. Magnetic Tunnel Junction Sensors With Conetic Alloy / Z.Q. Lei, G.J. Li, W.F. Egelhoff, P.T. Lai, P.W.T. Pong // *IEEE Trans. Magn.* – 2011. – V.47. – P.714–717.

55. Coelho P. Spin Valve Devices With Synthetic-Ferrimagnet Free-Layer

Displaying Enhanced Sensitivity for Nanometric Sensors/ P. Coelho, D.C. Leitao, J. Antunes, S. Cardoso, P.P. Freitas // IEEE Trans. Magn. – 2014. – V.50. – P.1–4.

56. Guedes A. Improving Magnetic Field Detection Limits of Spin Valve Sensors Using Magnetic Flux Guide Concentrators / A. Guedes, J.M. Almeida, S. Cardoso, R. Ferreira, P.P. Freitas // IEEE Trans. Magn. – 2007. – V.43. – P.2376–2378.

57. Chan P.H. Spin valves with conetic based synthetic ferrimagnet free layer / P.H. Chan, X. Li, PWT. Pong // Vacuum. – 2016. – V.140. – P.111–115.

58. Yinglong F. Design and fabrication of integrated magnetic field sensing system with enhanced sensitivity / F. Yinglong, J.Y. Chen, K. Wu, J.P. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 497. – P. 166728–1–4.

59. Chen J.Y. High performance MgO-barrier magnetic tunnel junctions for flexible and wearable spintronic applications / J.Y. Chen, Y.C. Lau, J.M. Coey, J.P. Wang // Scientific reports. – 2017. – V. 7. – P. 1–7.

60. Saito M. PtMn spin valve with synthetic ferrimagnet free and pinned layers / M. Saito, N. Hasegawa, K. Tanaka, Y. Ide, F. Koike, T. Kuriyama // J. Appl. Phys. – 2000. – V.87. – P.6974–6976.

61. Li Q. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors / Q. Li, S. Zheng, Y. Xu, H. Xue, H. Pang // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V.333. – P.505–518.

62. Kim J.Y. Template-Free Synthesis of Ruthenium Oxide Nanotubes for High-Performance Electrochemical Capacitors / J.Y. Kim, K.H. Kim, H.K. Kim, S.H. Park, K.C. Roh, K.B. Kim // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V.7. – P. 16686–16693.

63. Wang X. Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures / X. Wang, Y. Yin, X. Li, Z. You // J. Power Sources. – 2014. – V.252. – P.64–72.

64. ATC Orion Series Sputtering Systems. Manual – <http://www.ajaint.com/sputtering-systems.html>

65. Dimension Edge Atomic Force Microscope System – [http://www.bruker-axs.com/dimension\\_edge\\_atomic\\_force\\_microscope.html](http://www.bruker-axs.com/dimension_edge_atomic_force_microscope.html).
66. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів: [Навчальний посібник] / І.Ю. Проценко, Н.І. Шумакова. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. –181 с.
67. Sproul William D. Physical vapor deposition tool coatings // Surface and Coatings Technology. – 1996. – V.81. – P.1–7.
68. Розробка частотоміра на базі контролера Arduino / Наконечний С. О. // Матеріали та програма науково-технічної конференції [«Фізика, електроніка, електротехніка – 2016»], Суми: СумДУ. – 2016. – С. 165.
69. Великодний Д.В. Автоматизована система управління фізичним експериментом при виконанні наукових досліджень і лабораторних робіт / Д.В. Великодний, С.І. Проценко, К.В. Тищенко // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції [«Сучасне навчальне обладнання: Інновації, технології, досвід»] / Суми, 2010. – С. 14 – 15.
70. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів [навч. посібник] / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
71. Тищенко К.В. Програмне забезпечення для розшифрування картин дифракції за спектром інтенсивності / К.В. Тищенко // Матеріали II наукового семінару [«Сучасні проблеми наноелектроніки»], Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2011. – С. 60 – 62.
72. Визильтер Ю.В., Обработка и анализ цифровых изображений с примерами на LabVIEW и IMAQ Vision. – Москва: ДМК Пресс, 2007. – 436 с.
73. Проценко С.И. Программное обеспечение для распознавания и анализа дифракционных картин полученных методом просвечивающей электронной микроскопии/ С.И. Проценко, Д.Н. Костюк // Сборник трудов конференции [«Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments»]. – Москва: РУДН, 2010. – С. 88 – 90.

74. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів: Монографія / За загальною редакцією проф. І.Ю. Проценка / [І.Ю. Проценко, І.В. Чешко, Л.В. Однорець, І.М. Пазуха]. – Суми : Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.

75. Использование генетического алгоритма для обработки экспериментальных данных: матеріали міжнародної наукової конференції «Моделювання-2010» (Київ, 12-14 травня, 2010 р.) / Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова НАН України. – К., 2010. – С. 258–266.

76. Heinz K. Recent advances in LEED surface crystallography / K. Heinz, M. Kottcke, U. Loeffler [et. all] // Surf. Sci. – 1996. – V.357. – P. 1–9.

77. Tescan Vega 3 XM – <http://tescan.ru/products/vega-sem/vega-xm/>

78. X-АСТ від Oxford Instruments – <https://nano.oxinst.com/products/x-act/>

79. Pugsley A. Theoretical and experimental analysis of a horizontal planar Liquid-Vapour Thermal Diode (PLVTD)/ A. Pugsley, A. Zacharopoulos, J. Deb Mondol, M. Smyth // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – V. 144. – P. 118660–1–16.

80. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ. – Киев: Наукова думка, 1992. – 334 с.

81. Vand V. Theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum // Pros. Phys. Soc. – 1943. – N55. – P. 222–246.

82. Grychanovska T.M. Temperature and size effects in electrophysical properties of two-layer films based on Ni and V/ T.M. Grychanovska, A.M. Chornous, I.Yu. Protsenko, I.O. Shpetny // Metal Phys. Adv. Tech. – 2006. – V. 28. – P.267–272.

83. Демиденко М.Г. Магніторезистивні властивості спін-вентильних структур на основі Со та Сu або Au / М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, Д.М. Костюк та ін. // J. Nano- Electron. Phys. – 2011.– Т.3, №4. – С. 106–113.

84. Korad KA3005P. Manual – [https://www.nikom.biz/pdf/KORAD\\_power.pdf](https://www.nikom.biz/pdf/KORAD_power.pdf)

85. Keithley 2000 digital multimeter. Manual – [http://circuitslab.case.edu/manuals/Keithley\\_Model\\_2000\\_Multimeter\\_Quick\\_Reference\\_Guide.pdf](http://circuitslab.case.edu/manuals/Keithley_Model_2000_Multimeter_Quick_Reference_Guide.pdf)

86. NI USB 6008. Manual – <http://www.ni.com/pdf/manuals/371303n.pdf>

87. Shinjo T. Nanomagnetism and Spintronics [Second ed.] / T. Shinjo // Elsevier Science & Technology. – 2013. – P. 372–380.

88. Lohvynov A.M. Size effects in structural and electrophysical properties of Ru thin films / A.M. Lohvynov, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proceedings of the XII International conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv. – 2016. – P. 67.

89. Lohvynov A.M. The structure and phase composition of nanocrystalline Ru films / A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko et al. // International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials», Chernivtsi. – 2017. – P. 20.

90. Логвинов А.М. Структура і фазовий склад нанокристалічних плівок Ru / Ю.В. Распутько, А.М. Логвинов // Фізика, електроніка, електротехніка, «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 97.

91. Vincent M. Electrical Contacts / M. Vincent, L. Chiesi, J.C. Fourier, A. Garnier, B. Grappe, C. Lapiere, C. Coutier, A. Samperio, S. Paineau // 54th IEEE Holm Conference. – 2008. – P. 145–150.

92. Coutier C. Multiple-input multiple-output circular SAR / C. Coutier, L. Chiesi, A. Garnier, J.C. Fourier et al. // Proc. 15th International Conference Transducers. – 2009. – P. 861–865.

93. Karabanov S.M. Properties of Contact Coatings Based on Ruthenium Nanofilms for MEMS Switches / S.M. Karabanov, N.A. Verlov, D.V. Suvorov et al // Technical Physics Letters. – 2015. – V.41. – P.691–693.

94. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства элементов. Справочник. – Киев. Наукова думка, 1965. – 808 с.

95. Portnoi V.K. Effect of Carbon on Formation of Mixed Solid Solutions during Mechanochemical Synthesis of Ni–Al–Mo–C Mixtures and Ordering of Solutions during Heating / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, A.N. Streletskii et al // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2014. – V.115. – P. 277–285.

96. Jergel M. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets et al // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V.42. – P. 135406–1–9.

97. Однодворец Л.В. Кинетические явления в многослойных пленочных конденсатах на основе хрома. Кобальта, никеля и германия: Автореферат диссертации к.ф.-м.н. : 01.04.07/ СумГУ. – 1996. – 24 с.

98. Janda M. On the intrinsic stress in thin chromium films // *Thin Solid Films*. – 1986. – V.142. – P. 37–45.

99. Лариков Л.Н., Сидоренко С.И. О механизме взаимодействия вакансий с примесями газов в вакуумных конденсатах меди и ее сплавов // *ДАН УССР*. – 1978. – Т. А, №6. – С. 564.

100. Adelman C. On the extraction of resistivity and area of nanoscale interconnect lines by temperature-dependent resistance measurements / C. Adelman // *Solid-State Electronics*. – 2019. – V.152. – P.72–80.

101. Tang X.L. Ultra-low-pressure sputtering to improve exchange bias and tune linear ranges in spin valves / X.L. Tang H. Su, H.W. Zhang // *J. Magn. Mag. Mater.* – 2017. – V.429. – P.65–68.

102. Kamashev A.A. Superconducting spin-valve effect in a heterostructure containing the Heusler alloy as a ferromagnetic layer / A.A. Kamashev, P.V. Leksin, N.N. Garif'yanov et al // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – V. 459. – P.7–11.

103. Durrant C.J. Dependence of spin pumping and spin transfer torque upon Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> thickness in Ta/Ag/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/Ag/Co<sub>2</sub>MnGe/Ag/Ta spin-valve structures / C.J. Durrant, L.R. Shelford, R.A.J. Valkass et al. // *Phys. Rev. B*. – 2017. – V. 96. – P.144421–1–8.

104. Ramulu T.S. Synthesis and cysteamine functionalization of CoFe/Au/CoFe nanowires / T.S. Ramulu, R Venu, B.Sinha et al. // *Thin Solid Films*. – 2013. – V.546. – P.255–258.

105. Matsumoto R. Spin-transfer-torque switching in a spin-valve nanopillar with a conically magnetized free layer / R. Matsumoto H. Arai, S. Yuasa et al. // *Appl. Phys. Express*. – 2015. – V.8. – P.063007–1–4.

106. Anderson G.W. Spin-valve thermal stability: The effect of different antiferromagnets / G.W. Anderson Y. Huai, M. Pakala // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V.87. – P.5726–5728.

107. Kocaman B. Reduction of shunt current in buffer-free IrMn based spinvalve structures / B. Kocaman N. Akdoğan // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – V.456. – P.17–22.

108. Wiśniowski P. Influence of buffer layer texture on magnetic and electrical properties of IrMn spin valve magnetic tunnel junctions / P. Wiśniowski, T. Stobiecki, J. Kanak et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V.100. – P.013906–1–8.

109. Protsenko S. Magneto-optical and magnetoresistive properties of Co/Cu(Au)-based spin-valve structures / S. Protsenko, I. Cheshko, L. Odnodvoretz // *Tech. Phys. Lett.* – 2009. – V.35. – P.903–905.

110. Vorobiov S.I. Thermal Effect on the Phase Composition, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of Film Systems Based on Co, Fe, and Gd / S.I. Vorobiov, I.V. Cheshko, A.M.Chornous et al. // *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* – 2013. – V. 35. – P.1645–1649.

111. Vorobiov S.I. Sensitive element of the magnetic field sensor based on three-layer film system Co/X/Co (X = Dy, Gd) / S.I. Vorobiov, O.V. Shutylieva, I.M. Pazukha et al. // *Tech. Phys.* – 2014. – V.59. – P.1644–1649.

112. Chan P.H. Spin valves with Conetic based synthetic ferrimagnet free layer / P.H. Chan, X. Li, P.W.T. Pong // *Vacuum*. – 2017. – V.140. – P.111–112.



113. Kolesnikov A.G. Composite topological structure of domain walls in synthetic antiferromagnets / A.G. Kolesnikov, V.S. Plotnikov, E.V. Pustovalov et al. // *Sci. Report.* – 2018. – V.8. – P.15794–1–9.

114. Cheshko I.V. The Structural-Phase State and Diffusion Process in Film Structures Based on Co and Ru / I.V. Cheshko, A.M. Lohvynov, A.I. Saltykova et al. // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2018. – V.10. – P.06016–1–4.

115. Lohvynov A.M. Structural Phase State of Thin Film Systems Based on Ru and Co /A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // *Proc. NAP.* – 2017. – V. 2. – P. 02NTF42–1–4.

116. Логвинов А.М. Формування функціональних синтетичних антиферомагнітних шарів спін-клапанних структур на основі Ru та Co / О.В. Коваленко, А.М. Логвинов // *Фізика, електроніка, електротехніка «ФЕЕ-2018»*. Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2018. – С. 63.

117. Lohvynov A.M. Thermostability of Spin-valve Type Functional Elements Based on Co, Cu and Ru / A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, K.S. Odnodvoretz, S.I. Protsenko // *Proc. NAP.* – 2018. – V. 2. – P. 02PN31–1–3.

118. Горбачева Т.Б. Рентгенография твердых сплавов / Т.Б. Горбачева. – М.: Металлургия, 1985– 203 с.

119. Фазовая диаграмма ГЦК-ГП-перехода в малых частицах кобальта / А.И. Кузьменко, Т.А. Прокофьева, И.Е. Проценко [и др.] // *Изв. АН СССР, сер.физ.* – 1986. – Т. 50, № 8. – С. 1590–1592.

120. Jergel M. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* -2009. – V. 42. – P. 135406-1 – 135406-8.

121. Paul A. The Kirkendall effect in multiphase diffusion / A. Paul, M.J. Hvan Dal, A.A. Kodentsov et al. // *Acta Mater.* – 2004. – V.52. – P. 623–630.

122. McPhail D.S. Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in Materials Science / D.S. McPhail // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V.41. – P.873–903.

123. Gonzalez J.A. Tracking the evolution of magnetic ordering in Co/Ru multilayers with inhomogeneous interlayer coupling using polarised neutron reflectometry / J.A. Gonzalez, L.-A. Michez, T.R. Charlton et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – V.406. – P. 2689–2696.

124. Kimling J. Spin-dependent thermal transport perpendicular to the planes of Co/Cu multilayers / J. Kimling, R.B. Wilson, K. Rott, J. Kimling et al. // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V.91. – P.144405–1–12.

125. Singha A.K. On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys / A.K. Singha, A. Subramaniam // *J. Alloy Compd.* – 2014. – V.587. – P.113–119.

126. Callori S.J.  $90^\circ$  magnetic coupling in a NiFe/FeMn/biased NiFe multilayer spin valve component investigated by polarized neutron reflectometry / S.J. Callori, J. Bertinshaw, D.L. Cortie et al. // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V.116. – P. 033909–1–6.

127. David C. Investigations on the Magnetization Switching Dynamics in Spin Valve Multilayers Under Periodic Applied Magnetic Field / C. David, B. Arumugam, A. Rajamani // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2014. – V.27. – P. 1561–1567.

128. Wu Y. Enhanced spin-orbit torque in Pt/Co/Pt multilayers with inserting Ru layers / Y. Wu, K. Meng, J. Miao et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2019. – V. 472. – P.14–41.

129. Chernyshova T.A. Magnetoresistive sensitivity and uniaxial anisotropy of spin-valve microstrips with a synthetic antiferromagnet / T.A. Chernyshova, M.A. Milyaev, L.I. Naumova et al. // *Phys.Met. Metallogr.* – 2017. – V.118. – P.415–420.

130. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

131. Pazukha I.M. Theoretical methods of investigation of thin film materials properties : study guide / I.M. Pazukha, I.Yu. Protsenko. – Sumy : Sumy State University, 2017. – 102 p.

132. Protsenko I.Yu. Electroconductivity tensorsensitivity of multi-layer films / I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvoret's', A.M. Chornous // *Met. Phys. Adv. Tech.* – 1999. – V.18. – P.47–59.
133. Baibich M.N. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V.61. – P.2472–2475.
134. Binasch G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach et al. // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V.39. – P. 4828–4830.
135. Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники / А. Ферт. // *УФН.* – 2008. – №172. – С.1336–1345.
136. Shinjo T. *Nanomagnetism and spintronics (Second edition)* / Shinjo T. // Japan: Elsevier Science and Technology, 2013. – 372 p.
137. Фізичні основи спітроніки: [навчальний посібник] / О.І. Товстоликін, М.О. Боровий, В.В. Курилюк, В.В. Куницький. – Вінниця: Нілан-ЛТД, 2014. – 500 с.
138. Погорілий А.М. Спінтроніка. Основні явища. Тенденції розвитку / А.М. Погорілий, С.М. Рябченко, О.І. Товстоликін // *УФЖ. (Огляди).* – 2010. – Т.6. – № 1. – С.37–97.
139. Pefta V. Giant magnetoresistance in ferromagnet/superconductor superlattices / V. Pefta, Z. Sefrioui, D. Arias et al. // *Phys. Rev. Lett.* B. – 2005. – V.94. – P.057002 – 057006.
140. Ghosh K. Low temperature effect on magnetic conversion and giant magnetoresistance in electrodeposited CoCu/Cu multilayers / K. Ghosh, A. Dogra, P. Chowdhury et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 647. – P. 1098 – 1103.
141. Lohvynov A.M. Magnetoresistive properties of synthetic anti-ferromagnetic spin valves structures on the basis Co and Ru / A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // XII-th international conference on ion implantation and other applications of ions and electrons. – Kazimierz Dolny, Poland. – 2018. –

P.94.

142. Lohvynov A.M. Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin-valve structures base on Co and Ru / A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020». – Kharkiv. –2020. – P.113.

143. Логвинов А.М. Магніторезистивні властивості синтетичних антиферомагнітних спін клапанних структур на основі Co та Ru / А.М. Логвинов, О.В. Коваленко, І.В. Чешко, Проценко С.І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2018». – Львів. – 2018. – С.Д6.

144. Fert A. Magnetic multilayers: oscillatory interlayer exchange and giant magnetoresistance / A. Fert, A. Barthelemy, P. Etienne et al // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – V.104-107. – P. 1712–1716.

145. Barthelemy A. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures / A. Barthelemy, V. Cros, J.L. Duval et al. // Nanostructured Materials. – 1995. – V.6. – P. 217–226.

146. Буравихин В.А. Практикум по магнетизму: уч. пособие / Буравихин В.А., Шелковников В.Н., Карабанова В.П. – М.: Высшая школа, 1979. - 197 с.

147. Буравихин В.А. Физика магнитных пленок / В.А. Буравихин, В.С. Христосенко. - [вып. 1]. - Иркутск: типография №1 Иркутского обласного управления по печати, 1967. – 304 с.

148. Lenczowski S.K.J. Interpretation of the giant magnetoresistance effect in Co/Cu(100) multilayers with the quantum model of gaint magnetoresistance / S.K.J. Lenczowski, M.A.M. Gijs, J.B. Giesbers et al.// Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50, № 14. – P. 9982 – 9988.

149. Parkin S.S.P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures / S.S.P. Parkin // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1995. – V. 25. – P. 357 – 388.

150. Camley R.E. Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance / R.E. Camley, R.L. Stamps // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V. 5. – P. 3727 – 3786.

151. Shkurdoda Yu.A. The effect of giant magnetoresistance in Co/Cu/Co structure / Yu.A. Shkurdoda, L.V. Dekhtyaruk, V.B. Loboda // *Functional materials*. – 2008. – V. 15, № 1. – P. 38 – 45.

152. Zsurzsa S. Magnetic and magnetoresistance studies of nanometric electrodeposited Co films and Co/Cu layered structures: influence of magnetic layer thickness/ S. Zsurzsa, L. Péter, L.F. Kiss et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 421 – P. 194 – 206.

153. Yu J. Effect of substrate temperature and insertion of layers on CoFe/Cu/NiFe spin valve trilayers/ J. Yu, C. Yan, Y. Wang et al. // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – V. B87. – P. 169 – 172.

154. Zhou Z. The investigation of giant magnetoimpedance effect in meander NiFe/Cu/NiFe film/ Z. Zhou, Y. Zhou, Y. Cao // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320 – P. e967 – e970.

155. Tovstolytkin A.I. Discrete deposition as a powerful tool to govern magnetoresistance of the doped manganite films / A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorily, A.I. Matviyenko et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, No. 4. – P. 043902-1 – 043902-6.

156. Звездин К.А. Особенности перемагничивания трехслойных наноструктур / К.А. Звездин // *ФТТ*. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 116–120.

157. Jiang J. Effects of controlling Cu spacer inter-diffusion by diffusion barriers on the magnetic and electrical stability of GMR spin-valve devices / J. Jiang, D.G. Zeng, H. Ryu et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – V. 322 – P. 1834–1840.

158. Pazukha I.M. Fe/Cr and Cu/Cr film pressure-sensitive elements / I.M. Pazukha, I.Yu. Protsenko // *Tech. Phys.* – 2010. – V.55. – P.571–575.

159. Kimling J. Spin-dependent thermal transport perpendicular to the planes of Co/Cu multilayers / J. Kimling, R.B. Wilson, K. Rott et al. // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V.91. – P.144405–1–12.

160. Basov A.G. Structure and Effect of Giant Magnetoresistance in Three-Layered Films FeNi/Cu/Co / A.G. Basov, S.I. Vorobiov, Y.O. Shkurdoda et al. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2010. – V.3. – P.78–88.

161. Свиркова Н.Н. Влияние рассеяния электронов на межзеренных границах магнитных слоев на магниторезистивное отношение поликристаллического сэндвича при поперечном переносе заряда / Н.Н. Свиркова // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, № 3. – С. 14–20.

162. Дехтярук Л.В. Гигантский магниторезистивный эффект в магнитоупорядоченных трехслойных пленках / Л.В. Дехтярук // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 2. – С. 120 – 126.

163. Cheshko I.V. Formation of the Spin-valve Device Nanostructures Based on Co and Cu / I.V. Cheshko M.V. Kostenko, V.I. Hrebynakha, A.M. Lohvynov, S.I. Protsenko // J. Nano- Electron. Phys. – 2016. – V.8. – P.03041–1–4.

164. Lohvynov A.M. Flexible Thermostable Metal Spin-Valves Based on Co, Cu, Fe, Au, Ru Thin Films / A.M. Lohvynov, I.V. Cheshko, O.P. Tkach et al. // Springer Proceedings in Physics. International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2019). – 2020. – V.240. – P.249–260.

165. Kools J.C.S. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage / J.C.S. Kools // IEEE Trans. on Magn. – 1996. – V. 32, № 4. – P. 3165 – 3184.

166. Teixeira J.M. Interlayer coupling and magnetoresistance of mnir-based spin valves: dependencies on deposition rate, spacer thickness, and temperature / J.M. Teixeira, J.O. Ventura, R.P. Fermento et al. // IEEE Trans. on Magn. – 2007. – V. 43, № 5. – P. 3143 – 3145.

167. Luby S. Tailoring of multilayer interfaces by pulsed laser irradiation / S. Luby, E. Majkova // Applied Surface Science. – 2005. – V. 248. – P. 316–322.

168. Butler W. H. First-principles calculations of electrical conductivity and giant magnetoresistance of Co/Cu/Co spin valves / W.H. Butler, X.-G. Zhang, D.M.C. Nicholson // Physical Review A – 1995. – V. 52, № 18. – P. 13399–13410.

169. Blaas C. Theoretical evaluation of magnetotransport properties in Co/Cu/Co-based spin valves / C. Blaas, L. Szunyogh, P. Weinberger et al. // Physical Review B. - 2002. - V.65. - P.134427–1–134427–8.

170. Zsurzsa S. Magnetic and magnetoresistance studies of nanometric electrodeposited Co films and Co/Cu layered structures: Influence of magnetic layer

thickness / S. Zsurzsa, L. Péter, L. F. Kiss et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 421. – P. 194–206.

171. Matthesab P. Pseudo spin valve thin films with crossed magnetic anisotropies / P. Matthesab, M. Albrecht // Sensors and Actuators A: Physical. – 2015. – V. 233. – P. 275–278.

172. Zhang F. Magnetoresistance and Anomalous Hall Effect with Pt Spacer Thickness in the Spin-Valve Co/Pt/[Co/Pt]<sub>2</sub> Multilayers / F. Zhang, Z. Liu, F. Wen // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – V. 30, No. 2. – P. 533–538.

173. Perna P. Magnetization reversal signatures in the magnetoresistance of magnetic multilayers / P. Perna, C. Rodrigo, M. Muñoz et al. // Physical Review B – 2012. – V.86. – P.024421–1–6.

174. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів/ С.І. Проценко, І.В. Чешко, Л.В. Однодворець, І.М. Пазуха [За заг. ред. І.Ю. Проценка]. – Монографія. - Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.

**ДОДАТОК А**  
**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

**1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати**

1. The Structural-Phase State and Diffusion Process in Film Structures Based on Co and Ru / I.V. Cheshko, **A.M. Lohvynov**, A.I. Saltykova, S.I. Protsenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2018. – V.10. – P.06016–1–4.

2. Flexible Thermostable Metal Spin-Valves Based on Co, Cu, Fe, Au, Ru Thin Films / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, O.P. Tkach, Yu.M. Shabelnyk, S.I. Protsenko // Springer Proceedings in Physics. International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP 2019). – 2020. – V.240. – P.249–260.

3. Formation of the Spin-valve Device Nanostructures Based on Co and Cu / I.V. Cheshko M.V. Kostenko, V.I. Hrebynakha, **A.M. Lohvynov**, S.I. Protsenko // J. Nano- Electron. Phys. – 2016. – V.8. – P.03041–1–4.

**2. Наукові праці апробаційного характеру**

4. Structural-phase state and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2016. – V. 5. – P. 01NTF22–1–3.

5. **Lohvynov A.M.** Structural Phase State of Thin Film Systems Based on Ru and Co /**A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2017. – V. 2. – P. 02NTF42–1–4.

6. Thermostability of Spin-valve Type Functional Elements Based on Co, Cu and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, K.S. Odnodvoretz, S.I. Protsenko // Proc. NAP. – 2018. – V. 2. – P. 02PN31–1–3.

**3. Праці, які додатково відображають наукові результати**

7. Size effects in structural and electrophysical properties of Ru thin films / **A.M. Lohvynov**, M.V. Kostenko, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // Proceedings of the XII International conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv. – 2016. – P. 67.

8. The structure and phase composition of nanocrystalline Ru films/ **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, O.V. Kovalenko // International



research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials», Chernivtsi. – 2017. – P. 20.

9. Распутько Ю.В. Структура і фазовий склад нанокристалічних плівок Ru / Ю.В. Распутько, **А.М. Логвинов** // Фізика, електроніка, електротехніка, «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 97.

10. Коваленко О.В. Формування функціональних синтетичних антиферромагнітних шарів спін-клапанних структур на основі Ru та Co / О.В. Коваленко, **А.М. Логвинов** // Фізика, електроніка, електротехніка «ФЕЕ-2018». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2018. – С. 63.

11. Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin valves structures on the basis Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko, A. Swic, H. Komsta, M. Opielak // XII-th international conference on ion implantation and other applications of ions and electrons. – Kazimierz Dolny, Poland. – 2018. – P.94.

12. **Lohvynov A.M.** Magnetoresistive properties of synthetic antiferromagnetic spin-valve structures base on Co and Ru / **A.M. Lohvynov**, I.V. Cheshko, S.I. Protsenko // International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020». – Kharkiv. –2020. – P.113.

13. Магніторезистивні властивості синтетичних антиферромагнітних спін-клапанних структур на основі Co та Ru / **А.М. Логвинов**, О.В. Коваленко, І.В. Чешко, Проценко С.І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2018». – Львів. – 2018. – С.Д6

14. Функціональний металевий елемент гнучкої електроніки спін-клапанного типу: пат. 136613 Україна, МПК(2006.01) G01R 33/09 / Шабельник Ю.М., Чешко І.В., **Логвинов А.М.**, Ткач О.П., Проценко С.І.; Сумський державний університет. – № и 2019 02456 ; заявл. 13.03.2019 ; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16. – 4 с.