

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.Nq, 73.50.Jt, 73.61.At, 75.47.Np, 85.70.Kh, 85.75.-d

## Структурно-фазовий стан і магнеторезистивні властивості спін-клапанних структур на основі Co та Ru

А. М. Логвинов, І. В. Чешко, С. І. Проценко

Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2,  
40007 Суми, Україна

Встановлено фазовий склад і вивчено магнеторезистивні властивості свіжосконденсованих і відпалених за температури у 600 К тришарових плівкових систем на основі Co та Ru у діапазоні товщин окремих шарів 5–40 нм. Показано, що плівки Ru з ефективною товщиною менше 15 нм, одержані на підігріту до 500 К склокерамічну підкладку, структурно несутцільні. У випадку наявності шару Co плівки Ru структурно суцільні за товщин  $d_{\text{Ru}}$  більше 5 нм. Запропоновано оптимальні умови формування синтетичних антиферомагнетних (САФ) шарів на основі Ru та Co для металевих спін-клапанів із стабільними кристалічною структурою та магнеторезистивними властивостями. Найбільш ефективними з точки зору значення величини магнетоопору є тришарові структури Co/Ru/Co/П з товщиною шарів  $d_{\text{Co}} = 20$  нм і товщиною прошарку  $d_{\text{Ru}} = 5\text{--}20$  нм з подальшим відпалюванням до 600 К.

The features of phase composition and magnetoresistive properties of three-layer film systems based on Co and Ru within the thickness range of 5–40 nm, which condensed at 300 K and annealed at 600 K, are revealed. As shown, the Ru films with an effective thickness of less than 15 nm obtained on glass-ceramic substrates heated at 500 K are not structurally continuous. In the case of a Co buffer layer, the Ru films are structurally continuous over thicknesses exceeding 5 nm. Optimal conditions for the formation of functional synthetic antiferromagnetic (SAF) layers based on Ru and Co for metal spin-valves with unchanged crystalline structure and magnetoresistive properties are proposed. The most effective in terms of magnetoresistive properties are three-layer Co/Ru/Co/S structures with a thickness of Co layers  $d_{\text{Co}} = 20$  nm and a thickness of the Ru interlayer  $d_{\text{Ru}} = 5\text{--}20$  nm under subsequent annealing to 600 K.

**Ключові слова:** тонка плівка, фазовий склад, спін-клапанна структура, магнетоопір, коерцитивна сила.

**Key words:** thin film, phase composition, spin-valve structure, magnetore-

sistance, coercive force.

(Отримано 27 січня 2020 р.; остаточна версія — 9 вересня 2020 р.)

## 1. ВСТУП

Наноструктури на основі Ru та Co у вигляді тришарових плівкових систем з товщиною окремих шарів від 5 до 20 нм використовуються для формування синтетичних антиферромагнетних функціональних шарів у металевих спін-клапанних структурах при створенні сенсорів магнетного поля [1], елементів спінової пам'яті [2], спінових транзисторів [3] тощо. На відміну від простих антиферромагнетних шарів, наприклад на основі MgO [4], синтетичні антиферромагнетні структури виготовляються у вигляді багатошарових плівкових структур. Для їхньої ефективної роботи має зберігатись індивідуальність окремих шарів у процесі експлуатації спін-клапанного елемента в заданому інтервалі температур і під дією зовнішніх фізичних полів. Це можна реалізувати в багатошарових плівкових системах на основі Ru та Co, сформованих за кімнатної температури, оскільки, згідно з [5], взаємна дифузія атомів на межі поділу шарів Ru та Co не спостерігається. Важливими стають дослідження структурно-фазового стану та фізичних властивостей одношарових плівок як Ru, так і Co. У ряді робіт [6–9] повідомляється, що при товщинах  $d < 25$  нм плівки Ru мають дрібнодисперсну квазіаморфну структуру. Фізичні властивості тонких шарів Ru не досліджено, а вивчалися лише у поєднанні з іншими металами, наприклад, Cu або Al [10–11], особливості їхньої кристалічної структури.

Мета даної роботи полягає у вивченні фазового складу, кристалічної структури та магнеторезистивних властивостей функціональних шарів спін-клапанів на основі Co та Ru у діапазоні температур від 300 до 600 К. Це уможливить визначити умови формування плівкових синтетичних антиферромагнетних шарів для металевих спін-клапанів з термостабільними робочими характеристиками. Крім того, дослідження морфології поверхні структур уможливить оцінити якість інтерфейсу між САФ-шарами і робочими шарами спін-клапанних структур.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Одношарові та тришарові плівкові системи на основі Ru та Co з товщиною шарів 5–40 нм були одержані у вакуумній камері (залишковий тиск —  $10^{-4}$  Па) шляхом почергової конденсації металів із двох незалежних джерел електронно-променевою метою. Контроль товщини здійснювався за допомогою методи кварцового резонатора.

Після конденсації товщина плівок додатково уточнювалася інтерферометричною метою. Швидкість конденсації становила 0,2–0,4 нм/с. Після завершення процесу конденсації зразки стабілізувалися протягом 8 годин у вакуумній камері, а термовідпалювалися в інтервалі температур  $T_b = 300\text{--}600$  К шляхом нагрівання й охолодження зі швидкістю у 5 К/хв і витримки при  $T_b$  протягом 30 хв.

Дослідження кристалічної структури та фазового складу плівок проводилося електронно-мікроскопічною й електронно-дифракційною методами за кімнатної температури за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа ПЕМ-125К.

Вивчення поверхні зразків проводилося методом атомно-силової мікроскопії з використанням пристрою Dimension Edge за допомогою зондів TESPA-SS (роздільча здатність — менше 5 нм) у напівконтактному режимі роботи, що значно зменшує вплив сканувального зонда на поверхню зразка.

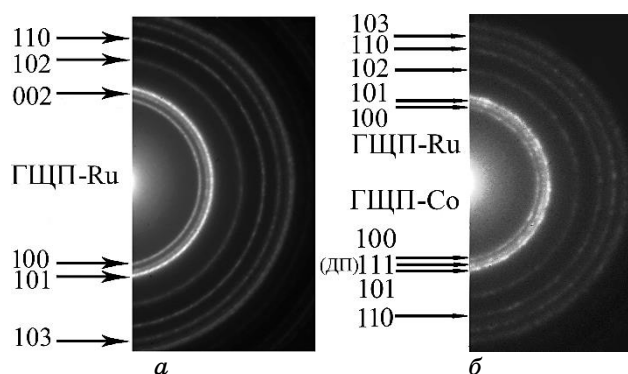
Розрахунок величини магнетоопору ( $MO$ ) здійснювали за формулою:

$$MO = [R(B) - R(0)]/R(0) \times 100\%,$$

де  $R(B)$ ,  $R(0)$  — опір зразка в магнетному полі та без поля відповідно. Опір вимірювали чотириточковою схемою в поздовжній геометрії ( $\mathbf{j} \parallel \mathbf{B}$ ).

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як було показано нами раніше [12], структура одношарових тонких плівок Ru залежить від їхньої товщини та температури підкладин-



**Рис. 1.** Електроннограми від зразків Ru(40)/П (*a*) та Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П (*б*) після відпалювання до  $T_b = 600$  К. ДП — відбиття від дефекту пакування в ГЦП-Со. У дужках вказано товщину в нм.<sup>1</sup>

ки. Одношарові плівки ГЦП-Ru без слідів оксиду були одержані при  $d > 20$  нм на підігріту до 500 К підкладинку з наступним термообробленням до  $T_b = 600$  К (рис. 1, а). Розраховані значення параметрів ґратниці складають  $a = 0,270 \pm 0,001$  нм і  $c = 0,430 \pm 0,001$  нм, що близько до табличних значень для масивного Ru ( $a_0 = 0,2705$  нм і  $c_0 = 0,4281$  нм [13]). При товщинах, менших 20 нм ( $T_n = 300$  К), їхня структура є квазіаморфною. Автори роботи [14] стверджують, що квазіаморфність ультратонких шарів Ru зумовлено впливом домішкових атомів Карбону, що виступають центрами аморфізації. У таблиці наведено розшифрування електроннограми від зразка Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П після відпалювання до 600 К.

При збільшенні товщини зразків вплив домішок знижується, і одношарові плівки Ru мають дрібнодисперсну кристалічну структуру, що в процесі термічного відпалювання, внаслідок процесів рекристалізації, набуває лабиринтну форму та збільшує контрастність. Середній розмір зерна після відпалювання складає 16 нм.

На електроннограмі від тришарової плівки Ru/Co/Ru/П спостерігаються дві групи ліній, що відповідають фазам ГЦП-Ru та ГЦП-Co з параметрами ґратниць, близькими до табличних значень (рис. 1, б). Розшифрування електроннограми зразка Ru/Co/Ru/П наведено у таблиці. Найменше значення товщини шару Ru, при якому фіксуються лінії від Ru на електроннограмі, для одношарових зразків становить 15 нм, а для тришарових — 5 нм. Зменшення товщини шару Ru, за якої він залишається структурно суцільним, у випадку тришарових плівкових систем можна пов'язати зі зміною його структури в процесі формування на шарі Co у порівнянні з процесом форму-

**ТАБЛИЦЯ.** Фазовий склад плівкової системи Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П після відпалювання до  $T_b = 600$  К.<sup>2</sup>

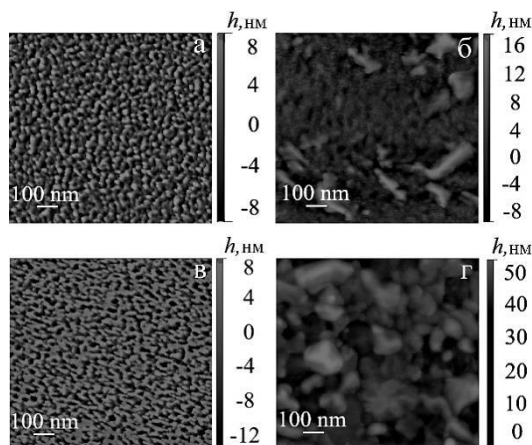
№ п/п	I, в.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	Фаза	a, нм	c, нм
1	Ср	0,231	100	ГЦП-Ru	0,2668	0,4286
		0,216	100	ГЦП-Co	0,2494	0,4072
2	Ср	0,206	111	ГЦК-Co	0,3568	—
			101	ГЦП-Ru	0,2664	0,4288
3	ДС	0,194	101	ГЦП-Co	0,2546	0,4157
4	Ср	0,154	102	ГЦП-Ru	0,2698	0,4301
5	Ср	0,134	110	ГЦП-Ru	0,2680	0,4305
		0,125	110	ГЦП-Co	0,2500	0,4082
6	Ср	0,118	103	ГЦП-Ru	0,2661	0,4280

*Примітка:*  $a_0(\text{Ru}) = 0,2686$  нм;  $c_0(\text{Ru}) = 0,4272$  нм;  $a_0(\text{Co}) = 0,2514$  нм;  $c_0(\text{Co}) = 0,4105$  нм;  $\bar{a}(\text{Ru}) = 0,270$  нм;  $\bar{c}(\text{Ru}) = 0,429$  нм;  $\bar{a}(\text{Co}) = 0,251$  нм;  $\bar{c}(\text{Co}) = 0,407$  нм. Табличні значення параметрів для Co та Ru взято з роботи [13]. ДС — дуже сильна; С — сильна; Ср — середня.

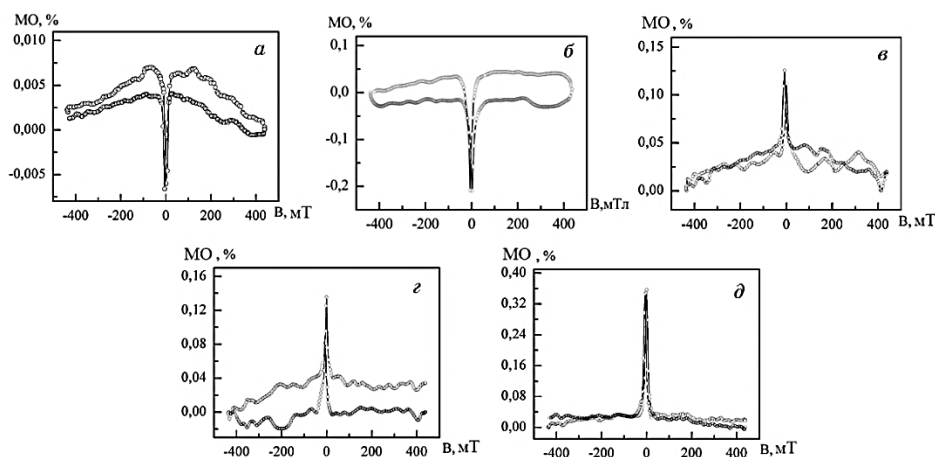
вання на аморфній вуглецевій плівці. Також необхідно відмітити, що у всіх розглянутих тришарових плівкових системах фазовий стан і кристалічна структура зразків залишалися незмінними при повторних циклах нагрівання й охолодження в інтервалі 300–600 К. Отже, процес температурного оброблення не впливає істотно на фазовий склад.

На рисунку 2 наведено АСМ-зображення топології поверхні, свіжосконденсованої (рис. 2, *а, в*) та відпаленої до температури у 600 К (рис. 2, *б, г*) одношарових плівок Ru товщиною  $d = 10$ –40 нм до та після відпалювання. Аналізуючи зображення, можна простежити загальну тенденцію формування рівномірно розподіленої поверхні зразків. Середні значення шерсткості поверхні свіжосконденсованих плівок Ru товщиною у 10 і 40 нм складають  $h = 2$  нм і  $h = 4$  нм відповідно. Після температурного оброблення поверхня зразків трансформується до контрастніше вираженої із середнім значенням шерсткості  $h = 4$  нм (при  $d = 10$  нм) і  $h = 9$  нм (при  $d = 40$  нм).

Виходячи з того, що тришарові плівкові системи Co/Ru/Co/П можуть бути використані як синтетичні антиферромагнетні шари в спин-клапанних структурах, наступним етапом роботи було здійснено дослідження магнеторезистивних властивостей. Для аналізу одержаних результатів додатково були проведені дослідження одношарових плівок Co, товщина яких дорівнює загальній товщині магнетних шарів у системі Co(20)/Co(20)/П, де створювалася штучна межа поділу шляхом зупинки конденсації чи то переходу до тришарової системи Co(20)/Ru(20)/Co(20)/П. Штучний інтерфейс у випадку системи Co(20)/Co(20)/П формується під час зупинки процесу конденсації та виникає внаслідок перерозподілу атомів по по-



**Рис. 2.** АСМ-зображення поверхні плівок Ru(10) (*а, б*) та Ru(40) (*в, г*) до (*а, в*) та після відпалювання до 600 К (*б, г*). Площа сканування —  $1 \text{ мкм}^2$ .<sup>3</sup>



**Рис. 3.** Магнетоопір зразків Co(40)/П (а), Co(20)/Co(20)/П (б), Co(20)/Ru(5)/Co(20)/П (в), Co(20)/Ru(10)/Co(20)/П (г), Co(20)/Ru(20)/Co(20)/П (д) після відпалювання до  $T_{\text{в}} = 600 \text{ К}$ .<sup>4</sup>

верхні шару Co із формуванням магнетної доменної структури нижнього шару.

При відновленні процесу конденсації формувався верхній шар Co. Порівняння польових залежностей магнетоопору зразків без і з штучним інтерфейсом (рис. 3, а, б) показало, що в обох випадках магнетоопір має виражений анізотропний характер. Величина магнетоопору складає 0,1–0,2% і є типовою для плівкових зразків чистих феромагнетних металів [15].

Розділення магнетних шарів Co прошарком Ru може приводити до появи між ними непрямой антиферомагнетної взаємодії. При накладанні зовнішнього магнетного поля система переходить до феромагнетної конфігурації, що супроводжується помітною зміною опору зразка. На рис. 3, в, г, д наведено залежності  $MO$  тришарової системи Co/Ru/Co з однаковою товщиною шарів Co та товщиною шару Ru у 5, 10 і 20 нм. Аналізуючи польові залежності магнетоопору для тришарових зразків у порівнянні з одношаровими, слід відмітити перехід до ізотропного характеру  $MO$ . Цей перехід зумовлений реалізацією в таких системах спін-залежного розсіювання електронів провідності. Також зазначаємо, що збільшення товщини проміжного шару Ru приводить до деякого зростання амплітуди магнеторезистивного ефекту.

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено фазовий склад і вивчено магнеторезистивні властивості одно- та тришарових плівкових систем на основі Ru та Co в діапа-

зоні товщин окремих шарів 5–40 нм залежно від умов одержання та температурного оброблення. Показано, що у випадку одношарових плівок Ru найменше значення товщини зразка для одержання структурно-суцільної кристалічної плівки становить 15 нм, у той же час тришарових систем Co/Ru/Co/P — при  $d_{Ru} = 5$  нм. На основі одержаних залежностей магнетоопору та результатів дослідження структурно-фазового стану було встановлено:

— доцільним з точки зору зменшення кількості дефектів є формування одношарових плівок і тришарових систем Co/Ru/Co/P на підігрітих до 500 К підкладках;

— за умови формування плівок при  $T_n = 500$  К процес подальшого термовідпалювання до 600 К не вносить істотних змін у структуру досліджуваних зразків;

— оптимальною для формування робочих шарів спін-клапанів є товщина плівок Co і Ru близько 20 нм;

— для забезпечення стабільності робочих характеристик плівок функціональних антиферромагнетних синтетичних шарів на основі Co та Ru необхідно проводити термооброблення їх в інтервалі температур 300–600 К за умови формування при  $T_n = 300$  К.

Роботу виконано у рамках НДР № 0117U003925 (2017–2020 рр.).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. H. Chan, X. L. Philip, and W. T. Pong, *Vacuum*, **140**: 111 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.09.010>
2. X. Li, C. W. Leung, C.-C. Chiu, K.-W. Lin, M. Chan, Y. Zhou, and Philip W. T. Pong, *Applied Surface Science*, **410**: 479 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.094>
3. C. Y. You, J. Yoon, S.-Y. Park, S. Yuasa, and M.-H. Jung, *Current Applied Physics*, **11**: e92 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.128>
4. P. Pirro, A. Hamadeh, M. Lavanant-Jambert, T. Meyer, B. Tao, E. Rosario, Y. Lu, M. Hehn, S. Mangin, and S. P. Watelot, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **432**: 260 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.002>
5. X. Zhang, H. Deng, S. Xiao, Z. Zhang, J. Tang, L. Deng, and W. Hu, *Journal of Alloys and Compounds*, **588**: 163 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.024>
6. H. J. Jung, J. H. Han, E. A. Jung, B. K. Park, J.-H. Hwang, S. U. Son, C. G. Kim, and T. Chung, *Chemistry of Materials*, **26**: 7083 (2014); <https://doi.org/10.1021/cm5035485>
7. S. Yeo, S. Choi, J. Park, S.-H. Kim, T. Cheon, B. Lim, and S. Kim, *Thin Solid Films*, **546**: 2 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.074>
8. Y. W. Song, V. Yu. Vasilyev, and K. P. Mogilnikov, *Current Applied Physics*, **9**: e148 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.046>
9. T. Nagano, K. Inokuchi, K. Tamahashi, N. Ishikawa, Y. Sasajima, and J. Onuki, *Thin Solid Films*, **520**: 374 (2011);

- <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.046>
10. Y. Nakamura and U. Mizutani, *Materials Science and Engineering A*, **181**: 790 (1994).
  11. S. C. Chen, S. U. Jen, R. Z. Chen, C. F. Lu, C. M. Wang, P. C. Kuo, *J. Magn. Magnet. Mat.*, **459**: 106 (2018).
  12. A. M. Lohvynov, I. V. Cheshko, M. V. Kostenko, and S. I. Protsenko, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference 'Nanomaterials: Application & Properties—NAP-2016' (14–19 September 2016, Lviv, Ukraine)*, vol. 5, Pt. 1, p. 129; DOI: [10.1109/NAP.2016.7757255](https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757255)
  13. Г. В. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1965).
  14. V. K. Portnoi, A. V. Leonov, A. N. Streletskii, and A. I. Logacheva, *The Physics of Metals and Metallography*, **115**, No. 3: 277 (2014); <https://doi.org/10.1134/S0031918X14030089>
  15. S. Zsurzsa, L. Péter, L. F. Kiss, and L. Bakonyi, *J. Magn. Magnet. Mat.*, **421**: 194 (2017).

---

*Sumy State University,  
2, Rymky-Korsakov Str.,  
UA-40007 Sumy, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** Diffraction of Ru(40)/S (*a*) and Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S (*b*) after annealing up to  $T_a = 600$  K. DP—reflection from packing defect (stacking fault) in h.c.p. Co. The thickness in nm is shown in brackets.

<sup>2</sup> **TABLE.** Phase composition of the Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S film system after annealing to  $T_a = 600$  K.

<sup>3</sup> **Fig. 2.** AFM image of surface of the Ru(10) (*a*, *b*) and Ru(40) (*c*, *d*) samples before (*a*, *c*) and after annealing up to 600 K (*b*, *d*). Scan area is 1  $\mu\text{m}^2$ .

<sup>4</sup> **Fig. 3.** Magnetoresistance of Co(40)/S (*a*), Co(20)/Co(20)/S (*b*), Co(20)/Ru(5)/Co(20)/S (*c*), Co(20)/Ru(10)/Co(20)/S (*d*), Co(20)/Ru(20)/Co(20)/S (*e*) after annealing up to  $T_a = 600$  K.