

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ПЕДАНЬ РОМАН ВАСИЛЬОВИЧ

УДК [620.22:620.3:539.23](043.3)

## ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОРОЗМІРНИХ  
КОМПОЗИЦІЯХ НА ОСНОВІ Co/Pt І ЗМІНИ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ЗА УМОВ ТЕРМІЧНОГО ТА ІОННОГО ВПЛИВУ

132 – Матеріалознавство

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Р.В. Педань

Науковий керівник: Володимирський Ігор Анатолійович, доктор фізико-математичних наук, старший дослідник

Київ – 2026

## АНОТАЦІЯ

*Педань Р.В.* Структурно-фазові перетворення в нанорозмірних композиціях на основі Co/Pt і зміни магнітних властивостей за умов термічного та іонного впливу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2026.

У дисертаційній роботі представлено результати комплексного експериментального дослідження впливу фізико-технологічних параметрів термічної обробки та іонного опромінення на розвиток дифузійних процесів, структурно-фазові перетворення та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

Актуальність обраної тематики зумовлена необхідністю створення новітніх нанорозмірних феромагнітних матеріалів у зв'язку із стрімким розвитком сучасних технологій наноелектроніки та спінтроніки – зменшенням розмірів функціональних елементів інтегральних схем, збільшенням щільності запису та збереження інформації, потребою у оптимізації виробництва та зменшенні його енергоємності. Дані тенденції обумовлюють висунення принципово нових вимог до функціональних властивостей нанорозмірних матеріалів, а, отже, – і до методів їх формування. За таких умов розробка наукових основ формування нанорозмірних феромагнітних матеріалів з наперед заданим структурно-фазовим станом та високими функціональними характеристиками є актуальною фізико-матеріалознавчою задачею.

Нанорозмірні плівкові матеріали на основі CoPt розглядаються як перспективні феромагнетики для функціональних пристроїв наноелектроніки та спінтроніки. Відомо, що досягнення магнітно-твердого стану матеріалу основи CoPt можливе шляхом термічної обробки за відносно низьких температур ( $0,3 - 0,5 T_{пл}$ ). При цьому застосування термічної обробки шаруватих плівкових композицій на основі окремих шарів Co та Pt та додатковими шарами легуючих елементів, а також

використання іонного опромінення є менш дослідженим. Хоча ці підходи потенційно можуть дозволити знизити економічні та енергетичні витрати на формування функціональних матеріалів, а також забезпечити можливість точного керування властивостями отриманого матеріалу шляхом підбору фізико-технологічних параметрів обробки. Подальший розвиток таких підходів потребує більш глибокого розуміння механізмів на атомному рівні низькотемпературного дифузійно-індукованого фазоутворення, впливу легуючих елементів та ролі іонного опромінення у формуванні структурно-фазового стану плівкових композицій на основі Co/Pt. Тому особливої актуальності набувають дослідження, спрямовані на встановлення закономірностей впливу фізико-технологічних параметрів комплексної іонно-термічної обробки на магнітні характеристики, що відкриває можливість цілеспрямованого керування функціональними властивостями нанорозмірного матеріалу.

У цьому контексті отримані в дисертаційній роботі результати формують наукову основу керованого формування технічно-актуальних нанорозмірних матеріалів на основі CoPt із комплексом високих магнітних властивостей, затребуваних у сучасних технологіях наноелектроніки та спінтроніки – новітніх засобах зберігання та обробки інформації, сенсорних системах, емітерах та детекторах електромагнітного випромінювання тощо.

У вступній частині дисертаційного дослідження детально обґрунтовано актуальність обраної тематики, що визначається потребою розробки альтернативних підходів до формування магнітно-твердих плівкових матеріалів. Сформульовано мету роботи, яка полягає у встановленні закономірностей впливу фізико-технологічних параметрів термічної та іонної обробки на дифузійно-індуковане фазоутворення та магнітні властивості нанорозмірних композицій Co/Pt, а також визначено основні задачі, спрямовані на її досягнення. Чітко окреслено об'єкт дослідження – нанорозмірні дво- та багат шарові плівкові композиції Co/Pt, і предмет дослідження – дифузійні процеси, структурно-фазові перетворення та магнітні характеристики за умов варіювання режимів обробки. Висвітлено наукову новизну одержаних результатів, що полягає у встановленні

ролі послідовності нанесення шарів, введення проміжного шару Au та застосування комплексної іонно-термічної обробки у формуванні магнітно-твердого стану плівкового матеріалу на основі CoPt. Наведено відомості про апробацію результатів на міжнародних наукових конференціях та їх публікацію у фахових виданнях.

У першому розділі представлено результати ґрунтовного аналізу сучасного стану досліджень у галузі формування та модифікації структури плівкових матеріалів на основі CoPt. Розглянуто основні підходи до отримання нанорозмірних матеріалів на основі CoPt, зокрема – осадження сплаву на нагріті монокристалічні підкладинки або осадження за кімнатної температури з подальшим високотемпературним відпалом. Показано, що такі методи, попри ефективність у досягненні високої анізотропії та коерцитивної сили, характеризуються обмеженнями, пов'язаними з необхідністю використання дороговартісних монокристалічних підкладок та високих температур обробки, що негативно впливає на можливість впровадження матеріалів на основі CoPt у сучасні технології. Водночас альтернативний підхід, який передбачає формування сплаву шляхом активації дифузійної взаємодії між окремо осадженими шарами Co та Pt, досліджений недостатньо, хоча він потенційно забезпечує контроль формування зеренної структури, фазового складу плівкових композицій та магнітних характеристик. Окрему увагу приділено аналізу робіт, присвячених іонній модифікації плівкових композицій на основі Co/Pt, однак встановлено, що вплив комплексної іонно-термічної обробки на процеси дифузії, модифікації структури та формування магнітних характеристик залишається недостатньо дослідженим.

У другому розділі наведено детальний опис експериментальних методів отримання, обробки та дослідження матеріалів. Формування плівкових композицій здійснювалося методом магнетронного розпорошення з контролем товщини шарів та швидкості їх осадження. Термічна обробка сформованих плівкових композицій відбувалася у вакуумі в широкому температурному інтервалі з різною тривалістю. Іонне опромінення здійснювали з використанням іонів  $N^+$  та  $Ar^+$  за постійних



значень дози і енергії опромінення, що дало змогу оцінити його вплив на перебіг структурно-фазових перетворень та формування магнітних характеристик матеріалу. Для дослідження структурно-фазового стану застосовано методи рентгеноструктурного аналізу, скануючої трансмісійної електронної мікроскопії та мас-спектрометрії вторинних іонів, що забезпечило отримання інформації щодо фазового складу, кристалічної та зеренної структури, розподілу елементів за товщиною плівкових композицій та дозволило кількісно оцінити параметри дифузії. Магнітні властивості плівкових композицій визначали з використанням методів вібраційної магнітометрії та феромагнітного резонансу.

У третьому розділі дисертаційної роботи представлено результати дослідження впливу фізико-технологічних параметрів термічної обробки та послідовності нанесення шарів Co та Pt на розвиток дифузійних процесів, структурно-фазових перетворень та магнітні властивості нанорозмірних двошарових композицій Pt(Co)/Co(Pt). Показана можливість формування магнітно-твердого плівкового сплаву CoPt з коерцитивною силою до 450 Е за рахунок ближнього впорядкування його кристалічної структури в результаті відпалу плівкових композицій в температурному інтервалі 200 °С – 550 °С. На основі результатів пошарового хімічного аналізу методом мас-спектрометрії вторинних іонів дано кількісну оцінку параметрів дифузійних процесів за різними механізмами. Визначено, що послідовність нанесення шарів Co і Pt відносно підкладки має суттєвий вплив на швидкість перебігу дифузійних процесів і контрольоване ними фазоутворення в процесі відпалу в температурному інтервалі 150 °С – 250 °С, за якого дифузія границями зерен має домінуючий внесок.

У четвертому розділі дисертаційної роботи наведено результати дослідження впливу введення проміжного шару Au на структурно-фазові перетворення та магнітні властивості багатошарових нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt, підданих термічній обробці у вакуумі. Показано, що наявність у композиціях проміжного шару Au обумовлює прискорення термічно-індукованих дифузійних процесів та збільшення коерцитивної сили плівкового матеріалу, обробленого в температурному інтервалі 250 °С – 550 °С, до 2 разів порівняно з

коерцитивністю двошарових композицій, що обумовлено ізоляцією феромагнітних зерен сплаву CoPt немагнітним компонентом. Наявність немагнітного прошарку забезпечує ізоляцію феромагнітних зерен, що впливає на обмінну взаємодію між феромагнітними зернами та сприяє зростанню коерцитивної сили до значень, які у 2 рази перевищують відповідні параметри двошарових композицій після аналогічної термічної обробки. Отримані результати свідчать про ефективність використання проміжних шарів для структурної інженерії та модифікації магнітних характеристик нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи наведено результати дослідження впливу комплексної попередньої іонної та наступної термічної обробки на дифузійно-контрольоване фазоутворення та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt. Виявлено, що попередня іонна обробка уповільнює розвиток дифузійних процесів за наступного відпалу, що ймовірно пов'язано з імплантацією іонів до кристалічної структури плівкового матеріалу. Водночас, така комплексна обробка дозволяє досягти вищих значень коерцитивної сили (до 268 Е) порівняно з тими, що одержано в результаті одностадійного відпалу (197 Е). Значення намагніченості насичення у випадку застосування комплексної обробки зменшується до 670 е.м.о./см<sup>3</sup> для опромінених іонами N<sup>+</sup> зразків і 600 е.м.о./см<sup>3</sup> для Ag<sup>+</sup>, відповідно.

Узагальнюючи результати дисертаційної роботи, встановлено взаємозв'язок між параметрами термічної та іонної обробки, введенням додаткового шару Au, механізмами дифузії, закономірностями структурно-фазових перетворень та магнітними характеристиками нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt, що дозволяє цілеспрямовано керувати формуванням структури та магнітних властивостей й відкриває перспективи створення функціональних матеріалів на основі Co/Pt із заданими експлуатаційними параметрами для сучасних приладів наноелектроніки та спінтроніки.

**Ключові слова:** CoPt, дифузія, іонне опромінення, коерцитивна сила, магнітні властивості, нанорозмірні плівкові композиції, структурно-фазові перетворення, термічна обробка.

## ABSTRACT

*Pedan R.V.* Structural and phase transformations in nanoscale compositions based on Co/Pt and changes in magnetic properties under thermal and ionic influence. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation in support of a Doctor of Philosophy scientific degree in specialty 132 – Materials Science (13 – Mechanical engineering). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2026.

The dissertation presents the results of a comprehensive experimental study of the influence of physical and technological parameters of heat treatment and ion irradiation on the development of diffusion processes, structural phase transformations and magnetic properties of nanoscale film compositions based on Co/Pt.

The relevance of the chosen topic is due to the need to create new nanoscale ferromagnetic materials in connection with the rapid development of modern technologies of nanoelectronics and spintronics - reducing the size of functional elements of integrated circuits, increasing the density of recording and storing information, the need to optimize production and reduce its energy consumption. These trends lead to the emergence of fundamentally new requirements for the functional properties of nanoscale materials, and, consequently, for the methods of their formation. Under such conditions, the development of scientific foundations for the formation of nanoscale ferromagnetic materials with a predetermined structural and phase state and high functional characteristics is an urgent physical and materials science problem.

Nanosized film materials based on CoPt are considered as promising ferromagnets for functional devices of nanoelectronics and spintronics. It is known that achieving a magnetically hard state of a material based on CoPt is possible by thermal treatment at relatively low temperatures ( $0.3 - 0.5 T_m$ ). At the same time, the application of thermal treatment of layered film compositions based on separate Co and Pt layers and additional layers of alloying elements, as well as the use of ion irradiation, is less studied. Although these approaches can potentially reduce the economic and energy costs of forming functional materials, as well as provide the possibility of precise control of the properties of the resulting material by selecting physical and technological processing parameters.

Further development of such approaches requires a deeper understanding of the mechanisms at the atomic level of low-temperature diffusion-induced phase formation, the influence of alloying elements and the role of ion irradiation in the formation of the structural and phase state of film compositions based on Co/Pt. Therefore, studies aimed at establishing the regularities of the influence of physical and technological parameters of complex ion-thermal treatment on magnetic characteristics are of particular relevance, which opens up the possibility of targeted control of the functional properties of a nanoscale material.

In this context, the results obtained in the dissertation form the scientific basis for the controlled formation of technically relevant nanoscale materials based on CoPt with a complex of high magnetic properties, in demand in modern technologies of nanoelectronics and spintronics - the latest means of storing and processing information, sensor systems, emitters and detectors of electromagnetic radiation, etc.

In the introductory part of the dissertation research, the relevance of the chosen topic, which is determined by the need to develop alternative approaches to the formation of hard magnetic film materials, is substantiated in detail. The aim of the work is formulated, which consists in establishing the regularities of the influence of physical and technological parameters of thermal and ion treatment on diffusion-induced phase formation and magnetic properties of nanosized Co/Pt compositions, and the main tasks aimed at achieving it are also defined. The object of the study is clearly outlined - nanosized two- and multilayer film compositions of Co/Pt, and the subject of the study is diffusion processes, structural-phase transformations and magnetic characteristics under conditions of varying treatment modes. The scientific novelty of the obtained results is highlighted, which consists in establishing the role of the sequence of layer deposition, the introduction of an intermediate Au layer and the use of complex ion-thermal treatment in the formation of a magnetically solid state of a film material based on CoPt. Information on the testing of the results at international scientific conferences and their publication in professional publications is provided.

The first section presents the results of a thorough analysis of the current state of research in the field of formation and modification of the structure of CoPt-based film

materials. The main approaches to obtaining nanosized CoPt-based materials are considered, in particular, alloy deposition on heated single-crystal substrates or deposition at room temperature with subsequent high-temperature annealing. It is shown that such methods, despite their effectiveness in achieving high anisotropy and coercive force, are characterized by limitations associated with the need to use expensive single-crystal substrates and high processing temperatures, which negatively affects the possibility of introducing CoPt-based materials into modern technologies. At the same time, an alternative approach, which involves the formation of an alloy by activating the diffusion interaction between separately deposited Co and Pt layers, has not been studied sufficiently, although it potentially provides control over the formation of the grain structure, phase composition of film compositions and magnetic characteristics. Special attention is paid to the analysis of works devoted to the ion modification of film compositions based on Co/Pt, however, it was found that the influence of complex ion-thermal treatment on the processes of diffusion, modification of the structure and formation of magnetic characteristics remains insufficiently studied.

The second section provides a detailed description of the experimental methods of obtaining, processing and studying materials. The formation of film compositions was carried out by the method of magnetron sputtering with control of the thickness of the layers and the rate of their deposition. The thermal treatment of the formed film compositions took place in vacuum in a wide temperature range with different durations. Ion irradiation was carried out using  $N^+$  and  $Ar^+$  ions at constant values of the dose and irradiation energy, which made it possible to assess its influence on the course of structural phase transformations and the formation of magnetic characteristics of the material. To study the structural phase state, the methods of X-ray structural analysis, scanning transmission electron microscopy and secondary ion mass spectrometry were used, which provided information on the phase composition, crystal and grain structure, distribution of elements over the thickness of the film compositions and allowed quantitatively assessing the diffusion parameters. The magnetic properties of the film compositions were determined using vibrational magnetometry and ferromagnetic resonance methods.

The third section of the dissertation presents the results of the study of the influence of physical and technological parameters of heat treatment and the sequence of deposition of Co and Pt layers on the development of diffusion processes, structural and phase transformations and magnetic properties of nanosized two-layer compositions Pt(Co)/Co(Pt). The possibility of forming a magnetically hard film alloy CoPt with a coercive force of up to 450 E due to the short-range ordering of its crystal structure as a result of annealing of film compositions in the temperature range of 200 °C – 550 °C is shown. Based on the results of layer-by-layer chemical analysis by secondary ion mass spectrometry, a quantitative assessment of the parameters of diffusion processes by different mechanisms is given. It is determined that the sequence of deposition of Co and Pt layers relative to the substrate has a significant effect on the rate of diffusion processes and the phase formation controlled by them during annealing in the temperature range of 150 °C – 250 °C, at which diffusion along grain boundaries has a dominant contribution.

The fourth section of the dissertation presents the results of the study of the influence of the introduction of an Au intermediate layer on the structural-phase transformations and magnetic properties of multilayer nanoscale film compositions based on Co/Pt, subjected to heat treatment in vacuum. It is shown that the presence of an Au intermediate layer in the compositions causes an acceleration of thermally induced diffusion processes and an increase in the coercive force of the film material, processed in the temperature range of 250 °C – 550 °C, up to 2 times compared to the coercivity of two-layer compositions, which is due to the isolation of ferromagnetic grains of the CoPt alloy by a non-magnetic component. The presence of a non-magnetic interlayer provides insulation of ferromagnetic grains, which affects the exchange interaction between ferromagnetic grains and contributes to the increase in the coercive force to values that are 2 times higher than the corresponding parameters of two-layer compositions after similar heat treatment. The results obtained indicate the effectiveness of using intermediate layers for structural engineering and modification of the magnetic characteristics of nanoscale film compositions based on Co/Pt.

The fifth section of the dissertation presents the results of studying the influence of complex preliminary ion and subsequent heat treatment on the diffusion-controlled phase

formation and magnetic properties of nanoscale film compositions based on Co/Pt. It was found that preliminary ion treatment slows down the development of diffusion processes during subsequent annealing, which is probably associated with the implantation of ions into the crystalline structure of the film material. At the same time, such complex processing allows to achieve higher values of coercive force (up to 268 Oe) compared to those obtained as a result of single-stage annealing (197 Oe). The value of saturation magnetization in the case of complex processing decreases to 670 emu /cm<sup>3</sup> for samples irradiated with N<sup>+</sup> ions and 600 emu/cm<sup>3</sup> for Ar<sup>+</sup>, respectively.

Summarizing the results of the dissertation work, the relationship between the parameters of thermal and ion treatment, the introduction of an additional Au layer, diffusion mechanisms, patterns of structural phase transformations and magnetic characteristics of nanosized Co/Pt film compositions is established, which allows to purposefully control the formation of the structure and magnetic properties and opens up prospects for the creation of functional materials based on Co/Pt with specified operational parameters for modern nanoelectronics and spintronics devices.

**Keywords:** CoPt, diffusion, ion irradiation, coercivity, magnetic properties, nanoscale thin-film stacks, structural and phase transformations, thermal treatment.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ (PUBLICATION LIST)

1. **Pedan, R.;** Makushko, P.; Dubikovskiy, O.; Bodnaruk, A.; Burmak, A.; Sidorenko, S. S.; Voloshko, S. M.; Kalita, V.; Hübner, R.; Makarov, D.; Vladymyrskyi, I. A. Homogenization and short-range chemical ordering of Co-Pt alloys driven by the grain boundary migration mechanism. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2022**, 55, 405004. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac8204>. (**Q1**, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

Внесок співавторів:

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Makushko, P. – отримання дослідних зразків методом магнетронного розпорошення;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Burmak, A. – сприяння у проведенні досліджень методом рентгеноструктурного фазового аналізу;

Sidorenko, S. S. – сприяння у інтерпретації результатів рентгеноструктурного фазового аналізу;

Voloshko, S. M. – сприяння у інтерпретації результатів пошарового хімічного аналізу;

Kalita, V. – сприяння у інтерпретації результатів дослідження магнітних властивостей;

Hübner, R. – сприяння у проведенні досліджень методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії;

Makarov, D. – сприяння у аналізі та інтерпретації отриманих результатів;



Vladymyrskyi, I. A. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

2. **Pedan, R.**; Makushko, P.; Yavorskyi, Y.; Dubikovskiy, O.; Bodnaruk, A.; Burmak, A.; Golub, V.; Voloshko, S. M.; Hübner, R.; Makarov, D.; Vladymyrskyi, I. A. Low-temperature diffusion in thin-film Pt-(Au)-Co heterostructures: a structural and magnetic characterization. *Nanotechnology* **2024**, *35*, 195707. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad22a8>. (**Q1**, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

Внесок співавторів:

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, чисельна оцінка параметрів дифузії, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Makushko, P. – отримання дослідних зразків методом магнетронного розпорошення;

Yavorskyi, Y. – сприяння у інтерпретації результатів рентгеноструктурного фазового аналізу;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Burmak, A. – сприяння у проведенні досліджень методом рентгеноструктурного фазового аналізу;

Golub, V. – сприяння у проведенні досліджень методом феромагнітного резонансу;

Voloshko, S. M. – сприяння у інтерпретації результатів пошарового хімічного аналізу;

Hübner, R. – сприяння у проведенні досліджень методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії;

Makarov, D. – сприяння у аналізі та інтерпретації отриманих результатів;  
 Vladymyrskyi, I. A. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

3. **Pedan, R.**; Kruhlov, I.; Makushko, P.; Dubikovskiy, O.; Kosulya, O.; Orlov, A.; Bodnaruk, A.; Golub, V.; Munnik, F.; Hübner, R.; Makarov, D.; Vladymyrskyi, I. The effect of  $\text{Ar}^+$  and  $\text{N}^+$  ion irradiation on the thermally induced evolution of the structural and magnetic properties of Co/Pt and Pt/Co bilayered stacks. *Materials Chemistry and Physics* **2024**, 327, 129862. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129862>. (Q1, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

Внесок співавторів:

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Kruhlov, I. – сприяння у розробці методики іонного опромінення;

Makushko, P. – отримання дослідних зразків методом магнетронного розпорошення;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Kosulya, O. – сприяння у проведенні іонного опромінення досліджуваних зразків;

Orlov, A. – сприяння у аналізі результатів пошарового хімічного аналізу;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Golub, V. – сприяння у проведенні досліджень методом феромагнітного резонансу;

Munnik, F. – сприяння у проведенні локального хімічного аналізу досліджуваних зразків;

Hübner, R. – сприяння у проведенні досліджень методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії;

Makarov, D. – сприяння у аналізі та інтерпретації отриманих результатів;  
 Vladymyrskyi, I. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

4. Orlov, A.; **Pedan, R.**; Kruhlov, I.; Yavorskyi, Y.; Dubikovskiy, O.; Kosulya, O.; Bodnaruk, A.; Vladymyrskyi, I. The Effect of the Modulation Period on the Diffusion Intermixing and Magnetic Properties Behavior of Pt/Co Thin Films Induced by Ion Pre-irradiation. *Physics and Chemistry of Solid State* **2025**, 26 (3), 489–499. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.26.3.489-499>. (**Q3**, індексується базою даних Scopus).

Внесок співавторів:

Orlov, A. – аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, написання рукопису;

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Kruhlov, I. – сприяння у розробці методики іонного опромінення;

Yavorskyi, Y. – сприяння у інтерпретації результатів рентгеноструктурного фазового аналізу;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Kosulya, O. – сприяння у проведенні іонного опромінення досліджуваних зразків;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Vladymyrskyi, I. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

5. **Pedan, R.**; Kruhlov, I.; Makushko, P.; Dubikovskiy, O.; Kosulya, O.; Burmak, A.; Orlov, A.; Bodnaruk, A.; Golub, V.; Fassbender, J.; Makarov, D.; Vladymyrskyi, I. The study of  $Kr^+$  ion irradiation and thermal post-annealing on

structural and magnetic properties of Pt/Co bilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2025**, 58, 455001. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ae1845>. (**Q1**, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

Внесок співавторів:

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Kruhlov, I. – сприяння у розробці методики іонного опромінення;

Makushko, P. – отримання дослідних зразків методом магнетронного розпорошення;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Kosulya, O. – сприяння у проведенні іонного опромінення досліджуваних зразків;

Burmak, A. – сприяння у проведенні досліджень методом рентгеноструктурного фазового аналізу;

Orlov, A. – сприяння у інтерпретації результатів рентгеноструктурного фазового аналізу;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Golub, V. – сприяння у проведенні досліджень методом феромагнітного резонансу;

Fassbender, J. – сприяння у аналізу впливу іонного випромінювання на розвиток дифузійних процесів;

Makarov, D. – сприяння у аналізі та інтерпретації отриманих результатів;

Vladymyrskiy, I. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

6. Orlov, A.; **Pedan, R.**; Kruhlov, I.; Yavorskiy, Y.; Palchekovskiy, O.; Dubikovskiy, O.; Kosulya, O.; Bodnaruk, A.; Vladymyrskiy, I. Coercivity enhancement

of Pt/Co and Pt/Co/Pt/Co thin films by Ar<sup>+</sup> ion irradiation followed by heat treatment. *Journal of Nano- and Electronic Physics* **2025**, 17 (6), 06001. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(6\).06001](https://doi.org/10.21272/jnep.17(6).06001). (Q3, індексується базою даних Scopus).

Внесок співавторів:

Orlov, A. – аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

**Pedan, R.** – термічна обробка досліджуваних зразків, проведення експериментальних досліджень, аналіз та обробка отриманих експериментальних даних, підготовка ілюстративного матеріалу, написання рукопису;

Kruhlov, I. – сприяння у розробці методики іонного опромінення;

Yavorskyi, Y. – сприяння у інтерпретації результатів рентгеноструктурного фазового аналізу;

Palchekovskyi, O. – підготовка ілюстративного матеріалу;

Dubikovskiy, O. – сприяння у проведенні досліджень методом мас-спектрометрії вторинних іонів;

Kosulya, O. – сприяння у проведенні іонного опромінення досліджуваних зразків;

Bodnaruk, A. – сприяння у проведенні досліджень методом вібраційної магнітометрії;

Vladymyrskyi, I. – керівництво виконанням робіт, підготовка фінальної версії рукопису.

7. **R. Pedan**, P. Makushko, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskyi, Diffusion and diffusion-driven local ordering in Co-Pt thin films, *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”* (NANO-2022), August 25 – 27 2022, Bukovel, Ukraine. – p. 81.

8. **R. Pedan**, P. Makushko, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskyi, Diffusion-induced local ordering in Pt/Co bilayers, *8th International Materials Science Conference “HighMatTech-2023”*, October 2 – 6 2023, Kyiv, Ukraine. – p. 106.

9. **R. Pedan**, P. Makushko, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskiy, Thermally-induced evolution of structural and magnetic properties of Pt/Co bilayer stacks, *Збірник тез IV Всеукраїнської конференції, «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ 2023»*, Жовтень 5 – 6 2023, Київ, Україна. – с. 7.

10. **R. Pedan**, P. Makushko, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskiy, Influence of annealing duration on the structure and magnetic properties of Co-Pt thin films, *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2023)*, August 16 – 19 2023, Bukovel, Ukraine. – p. 195.

11. **R. Pedan**, P. Makushko, Y. Yavorskiy, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskiy, The effect of low temperature thermal annealing on the structural and magnetic properties of thin-film Pt-(Au)-Co heterostructures *Book of Abstracts, 9th International Samsonov conference “Materials science of refractory compounds” (MSRC-2024)*, May 27 – 30, 2024, Kyiv, Ukraine. – p. 88.

12. **R. Pedan**, P. Makushko, Y. Yavorskiy, O. Dubikovskiy, A. Bodnaruk, A. Burmak, D. Makarov, I. Vladymyrskiy, Low temperature thermal annealing of thin-film Pt-(Au)-Co heterostructures: diffusion, structural and magnetic properties *Book of Abstracts, The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024)*, August 21-24, 2024, Uzhgorod, Ukraine. – p. 252.

13. **R. Pedan**, I. Vladymyrskiy, Tailoring structural and magnetic properties of Co/Pt films via stacking engineering, annealing, and ion irradiation *Book of Abstracts, The International conference “Modern problems of solid-state physics and magnetism”*, September 24-26, 2025, Kyiv, Ukraine. – p. 91-92.

14. **R. Pedan**, I. Vladymyrskiy, Controlled formation of Co-Pt alloys in Pt/Co bilayers by  $Kr^+$  irradiation and post-annealing *Book of Abstracts, The International conference “XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”*, October 6-10, 2025, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – p. 83.

15. Спосіб збільшення коерцитивної сили плівкового матеріалу: пат. на корисну модель 155525 Україна: G11B 5/00 H01F 1/03 / І.А. Владимирський, Ю.В. Яворський, **Р.В. Педань**, А.В. Боднарук. – № u202304200; заявл. 06.09.2023 ; опубл. 06.03.2024, Бюл. № 10. – 4 с.

16. Спосіб підвищення коерцитивності нанорозмірних плівкових матеріалів: пат. на корисну модель 157378 Україна: G11B 5/00 G11B 11/00 / І.А. Владимирський, Ю.В. Яворський, **Р.В. Педань**, І.О. Круглов. – № u202401390; заявл. 15.03.2024 ; опубл. 09.10.2024, Бюл. № 41. – 4 с.

17. Спосіб підвищення коерцитивної сили нанорозмірних шаруватих матеріалів: пат. на корисну модель 160470 Україна: G11B5/00 G11B11/00 H01F10/32 / І.А. Владимирський, Ю.В. Яворський, **Р.В. Педань**, О.В. Дубіковський, О.В. Косуля. – № u202500512; заявл. 06.02.2025 ; опубл. 10.09.2025, Бюл. № 37. – 3 с.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>24</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>25</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....</b>	<b>31</b>
1.1 Фазоутворення в подвійній системі Co-Pt.....	32
1.2 Методи отримання нанорозмірних плівок на основі CoPt.....	35
1.2.1 Осадження плівкового сплаву CoPt на нагріті монокристалічні підкладинки.....	35
1.2.2 Термічна обробка плівкових матеріалів на основі CoPt.....	38
1.2.3 Легування плівкових матеріалів на основі CoPt додатковими елементами.....	41
1.2.4 Роль іонної обробки у формуванні плівкових матеріалів на основі CoPt.....	44
1.3 Перспективи практичного використання нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt.....	47
1.3.1 Застосування нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt в технологіях спітроніки та магнетроніки.....	47
1.4 Висновки до розділу 1.....	48
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>50</b>
2.1 Отримання нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt методом магнетронного осадження.....	50
2.2 Фізико-технологічні параметри обробки нанорозмірних плівкових композицій на основі CoPt.....	52
2.2.1 Термічна обробка у високому вакуумі.....	52
2.2.2 Іонна обробка.....	54
2.3 Методики дослідження.....	55
2.3.1 Рентгеноструктурний фазовий аналіз.....	55
2.3.2 Мас-спектрометрія вторинних іонів.....	56
2.3.3 Метод аналізу розсіювання пружної віддачі.....	58



2.3.4 Скануюча трансмісійна електронна мікроскопія.....	59
2.3.5 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.....	60
2.3.6 Вібраційна магнітометрія.....	61
2.3.7 Дослідження методом феромагнітного резонансу.....	62
2.4 Висновки до розділу 2.....	63
<b>РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ</b>	
<b>ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТА ПОРЯДКУ ОСАДЖЕННЯ ШАРІВ НА</b>	
<b>СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ</b>	
<b>ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ</b>	
<b>Co/Pt.....</b>	<b>64</b>
3.1 Вплив фізико-технологічних параметрів термічної обробки на	
структурно-фазові перетворення та магнітні властивості нанорозмірних	
плівкових композицій Co/Pt.....	64
3.1.1 Вплив температури відпалу на структурно-фазові зміни в	
нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt.....	65
3.1.2 Вплив температури відпалу на магнітні властивості нанорозмірних	
плівкових композицій Co/Pt.....	71
3.2 Вплив тривалості термічної обробки на формування структурно-	
фазових станів та магнітні властивості нанорозмірних плівкових	
композицій Co/Pt.....	74
3.3 Вплив порядку осадження шарів на процеси дифузії, термічно-	
індуковані структурно-фазові зміни і магнітні властивості	
нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co.....	79
3.3.1 Вплив порядку осадження шарів на термічно-індуковані	
структурно-фазові зміни в нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt	
та Pt/Co.....	79
3.3.2 Оцінка впливу порядку осадження шарів на швидкість дифузії в	
нанорозмірних плівкових композиціях на основі Co/Pt.....	88

3.3.3 Вплив порядку осадження шарів на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co.....	93
3.4 Висновки до розділу 3.....	99
<b>РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ ПРОМІЖНОГО ШАРУ Au НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ Co/Pt.....</b>	<b>101</b>
4.1 Процеси дифузії, термічно-індуковані структурно-фазові перетворення і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Au/Co та Co/Au/Pt.....	101
4.1.1 Вплив термічної обробки на структурно-фазові перетворення в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Au/Co та Co/Au/Pt.....	101
4.1.2 Оцінка параметрів дифузії в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Au/Co та Co/Au/Pt.....	111
4.1.3 Вплив термічної обробки на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Au/Co та Co/Au/Pt.....	113
4.2 Висновки до розділу 4.....	119
<b>РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ІОННОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ Co/Pt.....</b>	<b>120</b>
5.1 Термічно-індуковані структурно-фазові перетворення і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt, попередньо опромінені іонами $N^+$ та $Ar^+$ .....	120
5.1.1 Структурно-фазові перетворення в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Co та Co/Pt під впливом опромінення іонами $N^+$ та $Ar^+$ і комплексної іонно-термічної обробки.....	120

5.1.2 Виявлення залишкових атомів N та Ar в металевих шарах нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt, підданих іонному впливу.....	130
5.1.3 Вплив опромінення іонами N <sup>+</sup> та Ar <sup>+</sup> , а також комплексної іонно-термічної обробки на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt.....	133
5.2 Висновки до розділу 5.....	139
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>	<b>141</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>144</b>
<b>ПОДЯКИ.....</b>	<b>152</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

МСВІ – мас-спектрометрія вторинних іонів

РСФА – рентгеноструктурний фазовий аналіз

СТЕМ – скануюча трансмісійна електронна мікроскопія

ЕРС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

АРПВ – аналіз розсіювання пружної віддачі

ФМР – феромагнітний резонанс

ГЦК – гранецентрована кубічна

ГЦТ – гранецентрована тетрагональна

ГЦП – гексагональна щільнопакована

ОКР – область когерентного розсіювання

е.м.о – електромагнітні одиниці

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Сучасний розвиток технологій наноелектроніки, зокрема, спінтроніки пов'язаний із використанням нанорозмірних плівкових магнітних матеріалів, які можуть характеризуватися властивостями принципово відмінними від тих, що притаманні матеріалу у масивному стані. Зокрема, перехід до нанорозмірного масштабу обумовлює збільшення щільності інтеграції функціональних елементів на одиницю площі та дозволяє знизити вартість виробництва за рахунок заощадження ресурсів, що використовуються для виготовлення пристроїв завдяки зменшенню фізичних розмірів компонентів.

В сучасних технологіях спінтроніки та магнітного запису інформації перспективу широкого застосування мають нанорозмірні плівкові матеріали на основі сплавів Co, зокрема Co-Pt, що обумовлено їхніми винятковими магнітними властивостями – високими магнітно-кристалічною анізотропією та коерцитивною силою. Також плівкові сплави на основі CoPt характеризуються значною термічною стабільністю та вираженою корозійною стійкістю, що є критично важливим для збереження магнітних характеристик за умов високих температур та дії інших зовнішніх чинників.

Зазвичай плівкові сплави CoPt отримують методом магнетронного розпорошення мішеней відповідного хімічного складу на нагріті монокристалічні підкладинки або підкладинки за кімнатної температури з їх подальшою термічною обробкою. Однак, термічний відпал викликає ріст феромагнітних зерен у плівковому матеріалі, що негативним чином впливає на функціональні характеристики приладів на їх основі. У даній роботі запропоновано альтернативний підхід до формування феромагнітних плівкових матеріалів на основі CoPt, який передбачає осадження плівкових композицій з окремими шарами Co та Pt, введення додаткових шарів легуючих елементів, застосування термічної обробки або комплексної попередньої іонної та наступної термічної обробки з метою активації процесів взаємної дифузії між шарами та контрольованого нею фазоутворення. Такий підхід представляє як фундаментальний інтерес, так і

забезпечує переваги для практичного застосування, оскільки дозволяє сформувати плівковий матеріал із наперед заданою структурою та властивостями за відносно низьких температур обробки, за яких дифузійні процеси розвиваються переважною мірою за зернограничним механізмом.

Тому **метою роботи** є встановлення закономірностей перебігу термічно-та іонно-індукованих дифузійних процесів та контрольованого ними формування структурно-фазових станів в нанорозмірних плівкових композиціях на основі Co/Pt, а також впливу цих процесів на магнітні властивості плівкового матеріалу.

Для досягнення поставленої мети роботи в роботі вирішувались наступні **задачі дослідження**:

- 1) визначити вплив фізико-технологічних параметрів термічної обробки на перебіг дифузійно-контрольованих структурно-фазових перетворень та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt;
- 2) дати кількісну оцінку параметрів термічно-індукованих дифузійних процесів в нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt на основі результатів пошарового хімічного аналізу;
- 3) дослідити вплив послідовності нанесення шарів Co та Pt відносно підкладки на швидкість перебігу дифузійних процесів та фазоутворення в нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt;
- 4) виявити вплив введення проміжного шару Au на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt, підданих термічній обробці у вакуумі;
- 5) визначити вплив фізико-технологічних параметрів комплексної попередньої іонної та наступної термічної обробки на розвиток дифузійних процесів і фазових перетворень, а також магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt.

**Об'єкт дослідження** – нанорозмірні плівкові композиції Co/Pt без та з додатковим проміжним шаром Au, отримані методом магнетронного осадження на підкладки термічно-окисненого монокристалічного Si(001).

**Предмет дослідження** – закономірності перебігу дифузійних процесів, формування структурно-фазових станів під дією іонного та термічного впливів, а також магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

Використаний в роботі комплекс сучасних експериментальних високороздільних **методів дослідження** дозволив виявити особливості зміни структурно-фазового стану (рентгеноструктурний фазовий аналіз, скануюча трансмісійна електронна мікроскопія), перерозподілу хімічних елементів за товщиною плівкового матеріалу (мас-спектрометрія вторинних іонів, енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія, аналіз розсіювання пружної віддачі) та магнітні властивості (вібраційна магнітометрія, феромагнітний резонанс) нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt, що забезпечило високу достовірність і надійність отриманих результатів.

**Зв'язок роботи з науковими темами, грантами:** дисертаційну роботу виконано на кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського в рамках держбюджетної теми «Нанорозмірні впорядковані матеріали на основі CoPt: дифузійне формування і магнітні властивості», № держреєстрації 0123U101257 (2023-2025).

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що автором вперше:

- 1) доведено можливість формування шляхом термічної обробки у вакуумі двошарових нанорозмірних композицій Co/Pt магнітно-твердого плівкового матеріалу CoPt з коерцитивною силою до 450 Е, обумовленою ближнім впорядкуванням його кристалічної структури;
- 2) виявлено, що в двошарових композиціях черговість нанесення шарів Pt і Co відносно підкладки впливає на швидкість дифузії Co до шару Pt (різниця між ефективними коефіцієнтами дифузії складає до двох порядків величини) під час відпалу в температурному інтервалі 150 °С – 250 °С, в якому розвиток дифузійних процесів відбувається за домінуючим зернограничним механізмом, що обумовлено різним розміром зерен і, відповідно, різною протяжністю їх границь в композиціях Pt/Co і Co/Pt;

3) показано, що наявність проміжного шару Au між шарами Pt і Co сприяє прискоренню термічно-індукованих дифузійних процесів та дозволяє досягти коерцитивної сили плівкового сплаву CoPt, сформованого в результаті термічної обробки за температур 250 °C – 550 °C, до 2 разів вищої (361 E) порівняно з коерцитивною силою двошарової композиції, підданої відпалу за аналогічних параметрів, що обумовлено ізоляцією феромагнітних зерен CoPt немагнітним компонентом і зміною магнітного обміну між цими зернами;

4) виявлено, що комплексна попередня іонна та наступна термічна обробка плівкових композицій Co/Pt дозволяє досягти коерцитивної сили плівкового матеріалу до 36 % вищої (268 E) порівняно з отриманою в результаті одностадійного відпалу, що обумовлено імплантацією іонів  $N^+$  та  $Ar^+$  до структури сплаву CoPt, які перешкоджають руху доменних стінок.

**Практичне значення отриманих результатів:** результати, отримані в даній роботі, слугують науковою основою термічно- та іонно-індукованого дифузійного формування нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt з високими магнітними характеристиками, перспективних для практичного використання в якості функціональних елементів сучасних пристроїв наноелектроніки та спінтроніки.

**Особистий внесок здобувача:** здобувач брав участь у всіх етапах реалізації наукової роботи: формулюванні мети та задач дослідження, отриманні та обробці плівкових об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментальних дослідів, аналізі та узагальненні отриманих результатів, підготовці наукових публікацій та участі у наукових конференціях. Формулювання мети та задач дослідження, інтерпретацію даних та узагальнення результатів, формулювання основних положень і висновків дисертаційної роботи здобувачем проведено спільно з науковим керівником д.ф.-м.н. І.А. Владимирським. Отримання плівкових об'єктів дослідження, проведення експериментальних дослідів методами скануючої трансмісійної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та аналізу розсіювання пружної віддачі виконано спільно з Dr. D. Makarov, Dr. F. Munnik, Dr. R. Hübner, P. Makushko, (Helmholtz-



Zentrum Dresden-Rossendorf). Іонну обробку та пошаровий хімічний аналіз плівкових зразків методом мас-спектрометрії вторинних іонів здійснено спільно з PhD О.В. Дубіковським та к.ф.-м.н. О.В. Косулею (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України). Дослідження магнітних властивостей методом вібраційної магнітометрії проведено спільно з к.ф.-м.н. А.В. Боднаруком (Інститут фізики НАН України). Дослідження з застосуванням методу феромагнітного резонансу здійснено спільно з д.ф.-м.н. В.О. Голубом (Інститут магнетизму ім. В.Г. Бар'яхтара НАН України). Особистий внесок здобувача у роботах, опублікованих у співавторстві, окрім участі в обговоренні та аналізі результатів, оформленні матеріалів і підготовці текстів публікацій, є наступним: в роботах [1 – 6] здобувачем проведено термічну обробку тонкоплівкових зразків; в роботах [1 – 6] проведено аналіз результатів, отриманих методами рентгеноструктурного фазового аналізу, пошарового хімічного аналізу, скануючої трансмісійної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії; в роботі [3] проведено аналіз результатів, отриманих методом аналізу розсіювання пружної віддачі; в роботі [2] проведено кількісні розрахунки коефіцієнтів дифузії.

**Апробація результатів дисертації:** основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 6 міжнародних наукових конференціях та семінарах:

1. The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022). – Lviv, Ukraine, August 25-27, 2022.
2. The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2023). – Bukovel, Ukraine, August 16-19, 2023.
3. 8<sup>th</sup> International Materials Science Conference “HighMatTech-2023”. – Kyiv, Ukraine, October 2-6 2023.
4. IV конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології” (СММТ-2023). – Київ, Україна, Жовтень 5-6, 2023.
5. 9<sup>th</sup> International Samsonov conference “Materials science of refractory compounds” (MSRC-2024). – Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2024.

6. The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2024). – Uzhhorod, Ukraine, August 21-24, 2024.

7. The International conference “Modern problems of solid-state physics and magnetism” – Kyiv, Ukraine, September 24-26, 2025

8. The International conference “XX International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” – Ivano-Frankivsk, Ukraine, October 6-10, 2025

За результатами дисертаційної роботи **опубліковано** 14 наукових праць, серед яких: 6 статей у міжнародних наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus і Web of Science і відносяться до квартилю Q1 (4 статті), Q3 (2 статті) за класифікацією Scimago journal and country rank, 8 матеріалів міжнародних конференцій та отримано 3 об’єкти права інтелектуальної власності (патенти України на корисну модель).

**Структура та обсяг дисертації:** дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та списку використаної літератури (60 джерел). Загальний обсяг дисертації – 144 сторінок, з них основного тексту – 135 сторінок. Дисертація містить 67 рисунків і 11 таблиць.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Стрімкий розвиток технологій мікро- та наноелектроніки наприкінці ХХ та напочатку ХХІ сторіччя сприяв формуванню нових напрямів дослідження, зокрема— зі створення новітніх матеріалів, необхідних для цих високотехнологічних галузей. Зменшення розмірів мікроелектронних компонентів дозволило значно покращити функціональні параметри сучасних пристроїв – швидкодію, енергоефективність, обчислювальну потужність тощо. Саме тенденція до зменшення розмірів функціональних складових високотехнологічних систем сприяє розвитку та підвищенню інтересу до дослідження та використання нанорозмірних структур.

Втім, з плином часу виникають нові виклики. Так, подальший розвиток сучасних високотехнологічних пристроїв вимагає наступного пошуку шляхів підвищення функціональних параметрів та забезпечення відповідності пристроїв зростаючим вимогам до енергоефективності. Важливими практичними вимогами є також економічність та екологічність виробництва на всіх його етапах, починаючи від отримання первинної сировини до створення кінцевого функціонального виробу.

Оскільки матеріали є основою будь-якого функціонального пристрою, то подібні задачі переважним чином є матеріалознавчими. Створення нових або покращення існуючих матеріалів з метою надання їм нових наперед заданих властивостей є важливим етапом розвитку будь-якої технології.

Магнітні нанорозмірні матеріали є важливою складовою сучасних високих технологій, а покращення властивостей цих матеріалів може забезпечити їх розвиток. Такі відносно нові області науки та техніки, як спінтроніка, магنونіка і мікроелектромеханічні системи відкривають нові перспективи створення нового покоління сенсорів, обчислювальних пристроїв, систем зберігання та передачі інформації саме завдяки застосуванню новітніх матеріалів з унікальними магнітними властивостями.

Сучасні феромагнітні матеріали відрізняються широким різноманіттям своєї структури та хімічного складу, однак широкого практичного застосування набули

переважною мірою магніти, що мають у своєму складі рідкісноземельні елементи. Мала розповсюдженість цих елементів в земній корі, складність їх видобування та висока вартість сприяють пошуку більш дешевих і доступних, простіших у виробництві феромагнітних матеріалів.

З вище вказаних міркувань сплави та інтерметаліди на основі Co та Pt, а також наноструктури на їх основі є перспективними для застосування в таких високотехнологічних напрямках, як мікро- та наноелектроніка, спінтроніка, мікроприладобудування, біомедицина, мікро- та наноробототехніка, системи зберігання, обробки та передачі даних та ін. [1, 2].

### 1.1 Фазоутворення в подвійній системі Co-Pt

Подвійна система Co-Pt та її фазові рівноваги в масивному стані вивчалися великою кількістю дослідницьких груп шляхом експериментальних досліджень та комп'ютерного моделювання. Згідно з даними, наведеними в довіднику Масальського [3], в двокомпонентній системі Co-Pt можливе формування декількох подвійних впорядкованих фаз, а саме –  $\text{CoPt}$  та  $\text{CoPt}_3$  (рис. 1.1).

Втім, наведена діаграма стану системи була значною мірою неповною, зокрема область фазового переходу  $\alpha\text{-Co} \rightarrow \varepsilon\text{-Co}$  залишалася невизначеною через значний гістерезис, що спостерігався між кривими нагрівання та охолодження, які характеризують цей процес [4]. На рис. 1.2 представлено фазову діаграму з наведеними даними щодо зони гомогенності фази  $\varepsilon\text{-Co}$  та переходу  $\alpha\text{-Co} \rightarrow \varepsilon\text{-Co}$ , доповнену в роботі [4] на основі результатів, отриманих в роботі [5], в якій досліджено збагачену на Co область діаграми. Втім, інформація щодо фазових рівноваг за відносно низьких температур залишалася неповною.

Згодом діаграму фазової рівноваги системи Co-Pt доповнено авторами роботи [6] на основі термодинамічного комп'ютерного моделювання. Доповнену фазову діаграму в узагальненому вигляді наведено в роботі [7] та представлено на рис. 1.3.

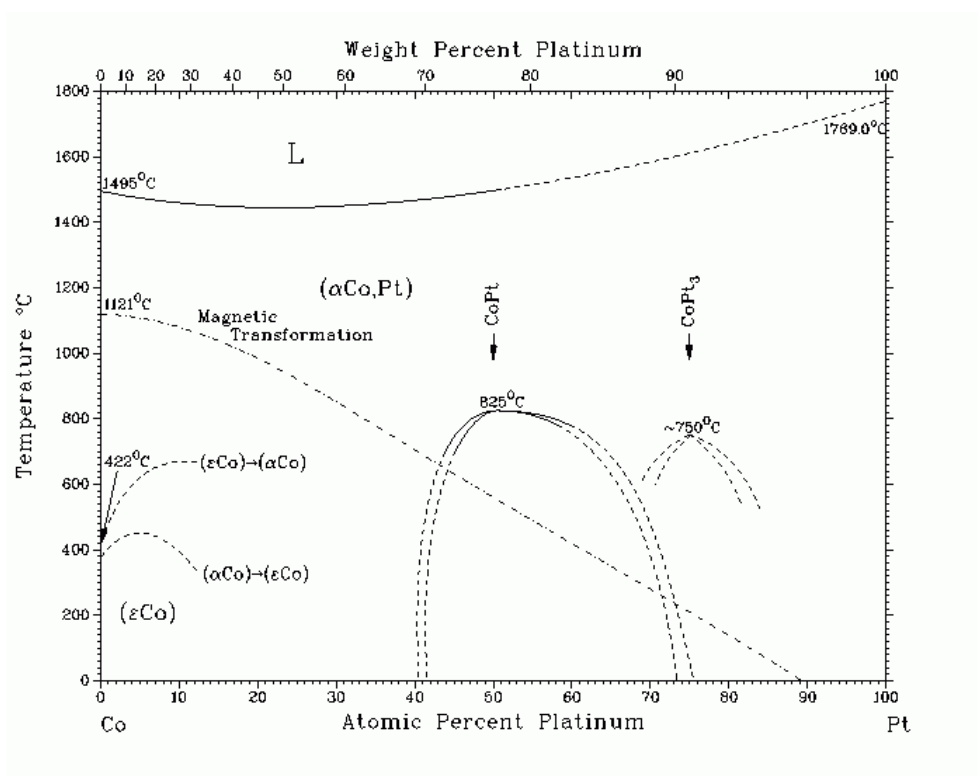


Рисунок 1.1 – Діаграма фазового стану системи Co-Pt згідно довідника Масальського [3]

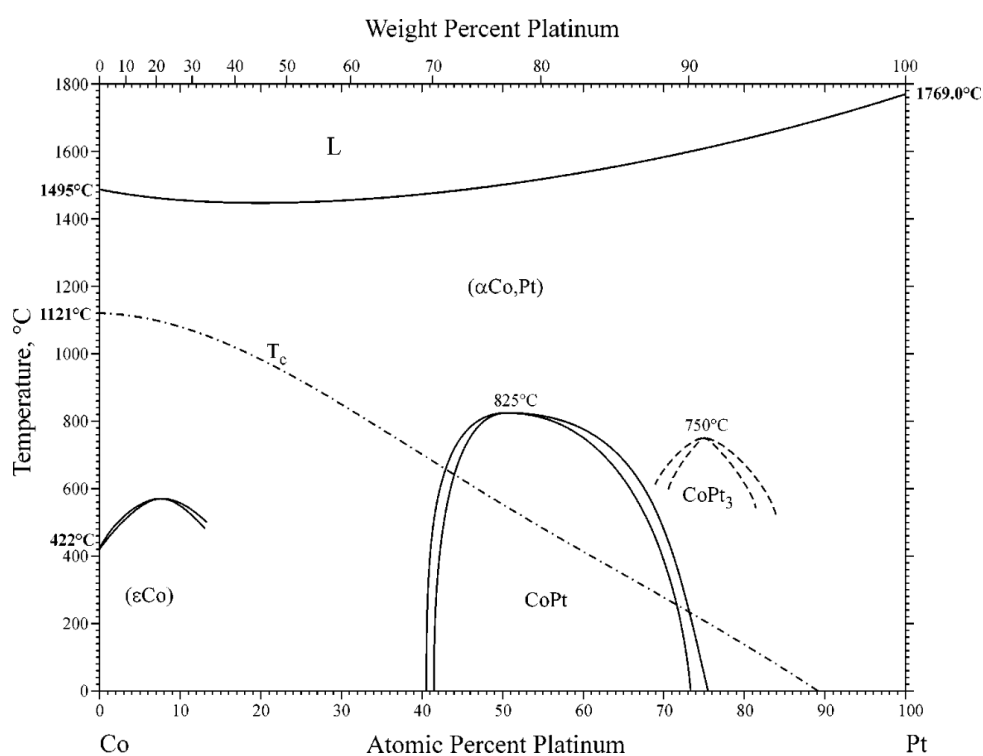


Рисунок 1.2 – Діаграма фазового стану системи Co-Pt з уточненою областю фазового переходу  $\alpha\text{-Co} \rightarrow \varepsilon\text{-Co}$  [4]

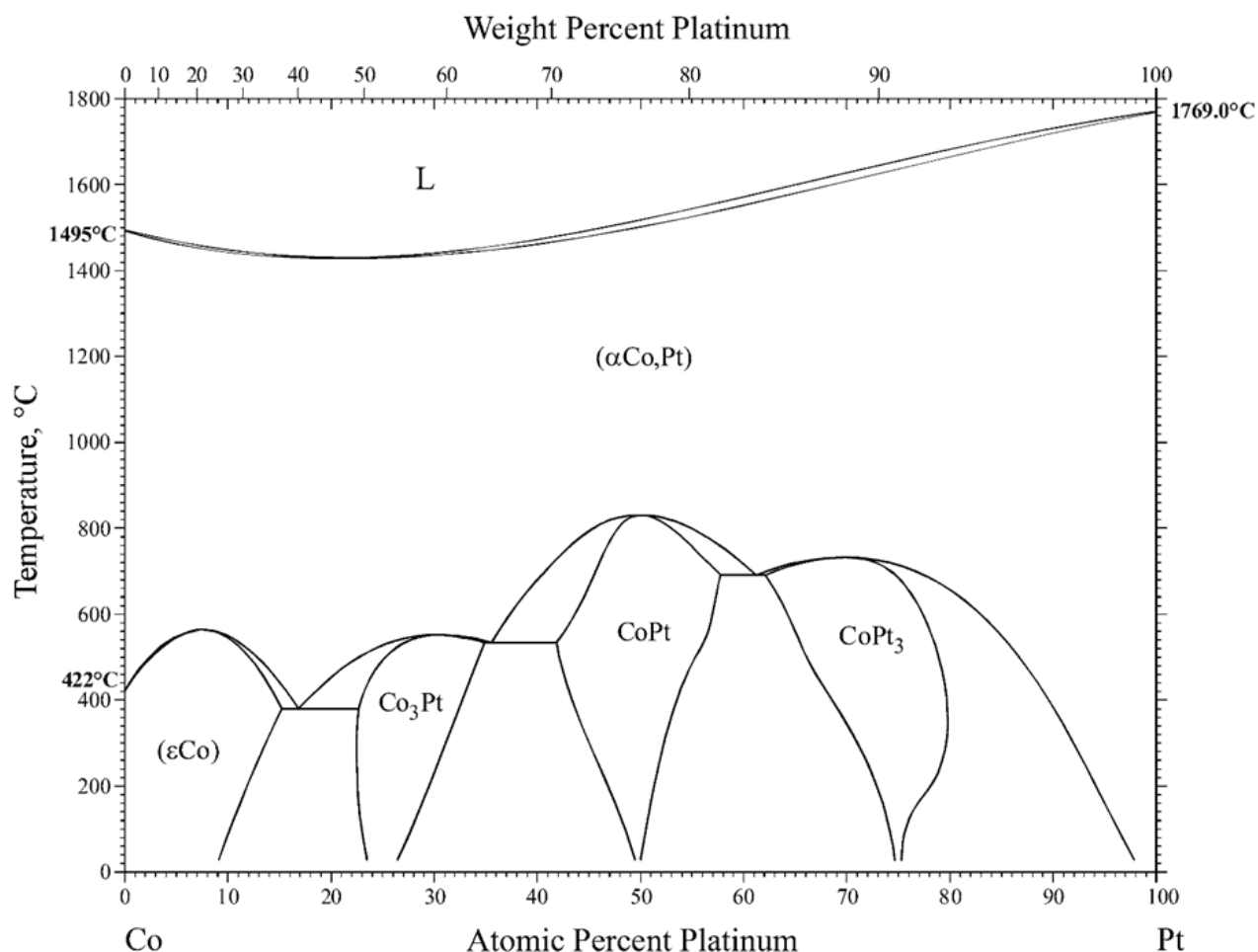


Рисунок 1.3 – Діаграма фазової рівноваги системи Co-Pt [7]

Як видно з наведеної діаграми, наявність у сплаві Co-Pt незначного (до 10 ат.%) вмісту Pt призводить до стабілізації фази  $\epsilon$ -Co з примітивною кубічною ґраткою (P4<sub>1</sub>32) за температур нижче  $\sim 550$  °C. За більшого вмісту Pt в сплаві Co-Pt можливе формування низки стабільних фаз з гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК), серед яких високотемпературна неупорядкована фаза  $A1$ -CoPt, а також впорядковані фази  $L1_2$ -Co<sub>3</sub>Pt,  $L1_2$ -CoPt<sub>3</sub> які формуються за співвідношення Co та Pt, близького до Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub> та Co<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub> відповідно. Сплав CoPt з переважним вмістом цих фаз проявляє магнітно-м'які феромагнітні властивості. Також за співвідношення компонентів, близького до еквіатомного, можливим є формування впорядкованої фази  $L1_0$ -CoPt, яка має гранецентровану тетрагональну (ГЦТ) ґратку і характеризується магнітно-твердими властивостями [8].

## 1.2 Методи отримання нанорозмірних плівок на основі CoPt

### 1.2.1 Осадження плівкового сплаву CoPt на нагріті монокристалічні підкладки

Одним з найбільш розповсюджених методів отримання нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt є осадження сплаву відповідного хімічного складу на нагріті монокристалічні підкладки. Цей підхід передбачає використання різноманітних методів осадження, таких як магнетронне розпорошення [9], електронно-променеве випаровування [10] або імплантація іонів Co та Pt в монокристалічну підкладку [11].

Використання монокристалічних підкладок дозволяє здійснювати ефективний вплив на структуру плівки, що формується. Зокрема, важливим фактором, який впливає на формування плівкового матеріалу, є орієнтація монокристалічної підкладки. Зокрема, низка досліджень присвячена формуванню плівок CoPt на нагрітих монокристалічних підкладках MgO. Наприклад, у роботі [9] осадження плівкового сплаву CoPt на підкладки монокристалічного MgO з орієнтацією (111) за температур від 25 °C до 750 °C. У плівці, осадженої за температури 300 °C, сформовано метастабільну фазу  $L1_1$ -CoPt, яка характеризувалася полем анізотропії до 40 кЕ (рис. 1.4).

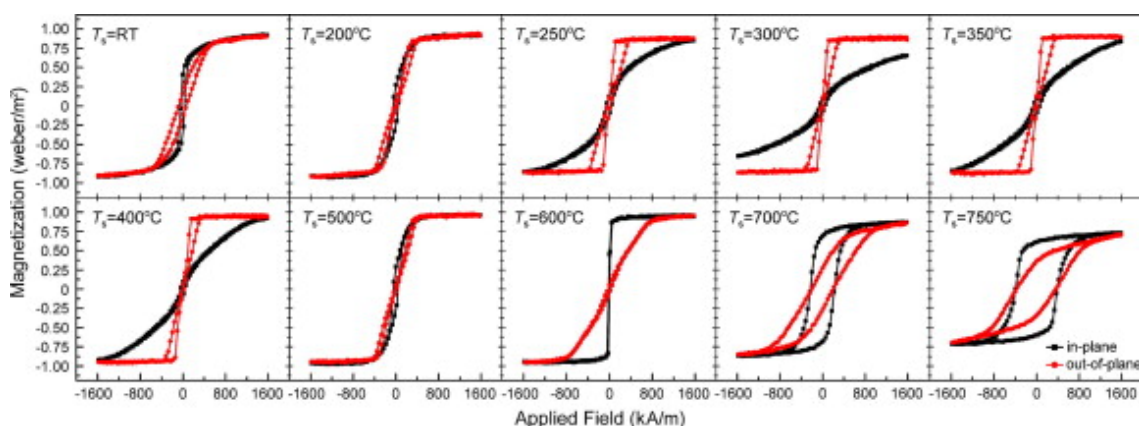


Рисунок 1.4 – Польові залежності намагніченості плівок CoPt, осаджених за температур 25 °C – 750 °C на підкладки MgO(111) [9]

Використання підкладінок монокристалічного MgO з орієнтацією (001) набуло більш широкого застосування. Так, в роботах [12, 13] плівки CoPt сформовано на монокристалічних підкладках MgO(001) методом радіочастотного магнетронного розпорошення у надвисокому вакуумі. Формування впорядкованої фази  $L1_0$ -CoPt спостерігалось для плівок, осаджених за температур 200 °C, 400 °C і 600 °C.

Ще одним типом монокристалічних підкладінок, що використовуються для формування плівок CoPt, є WSe<sub>2</sub>. В роботі [14] досліджено структурні та магнітні властивості плівкового сплаву CoPt товщиною 3 нм, осадженого на підкладки WSe<sub>2</sub>(0001) за температур 25 °C – 450 °C. Виявлено, що осадження за температури 25 °C призводить до утворення неупорядкованої фази  $A1$ -CoPt з переважною орієнтацією [111]. Утворення впорядкованої фази  $L1_0$ -CoPt спостерігалось за температури підкладки 200 °C, що супроводжувалось збільшенням розміру зерна та зміною морфології поверхні плівки.

Разом з тим, можливість формування тонкої плівки на основі фази  $L1_2$ -CoPt<sub>3</sub>, яка характеризується вираженою перпендикулярною магнітною анізотропією, на підкладці WSe<sub>2</sub>(0001) показано в дослідженні [15].

В роботі [11] виявлено можливість формування впорядкованих фаз  $L1_0$ -CoPt,  $L1_2$ -Co<sub>3</sub>Pt та  $L1_2$ -CoPt<sub>3</sub> в плівках на монокристалічному Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Незважаючи на незначний ступінь впорядкування кристалічної структури, отримані плівкові матеріали демонстрували коерцитивну силу до 14,2 кЕ в полі, прикладеному паралельно до поверхні плівки (рис. 1.5).

В роботі [16] продемонстровано формування плівкового сплаву CoPt на підкладках SrTiO<sub>3</sub>. Вибір підкладки у даному дослідженні зумовлений тим, що застосування монокристалічних підкладінок MgO має недоліки, пов'язані зі значною невідповідністю періодів кристалічних ґраток MgO і фази  $L1_0$ -CoPt – 9,6 %. Натомість показано, що використання підкладки SrTiO<sub>3</sub> дозволяє зменшити цю невідповідність, що дало змогу сформувати плівки сплаву CoPt з коерцитивною силою до 46 кЕ (рис. 1.6).



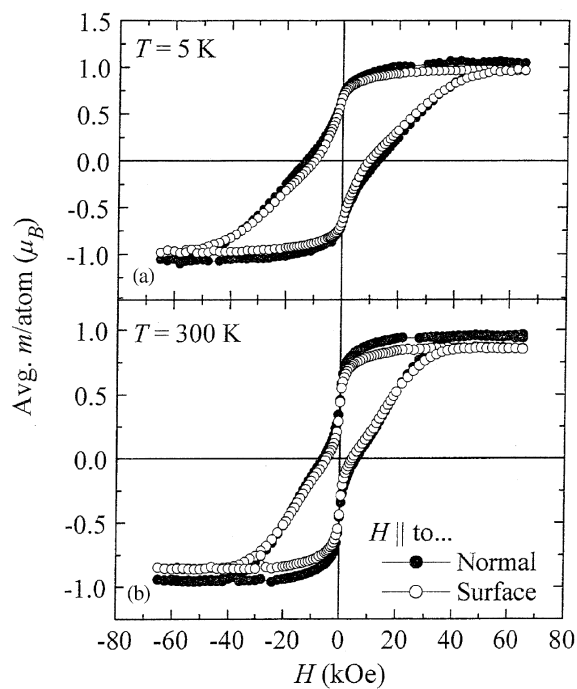


Рисунок 1.5 – Польові залежності намагніченості плівок CoPt, осаджених на підкладки монокристалічного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11]

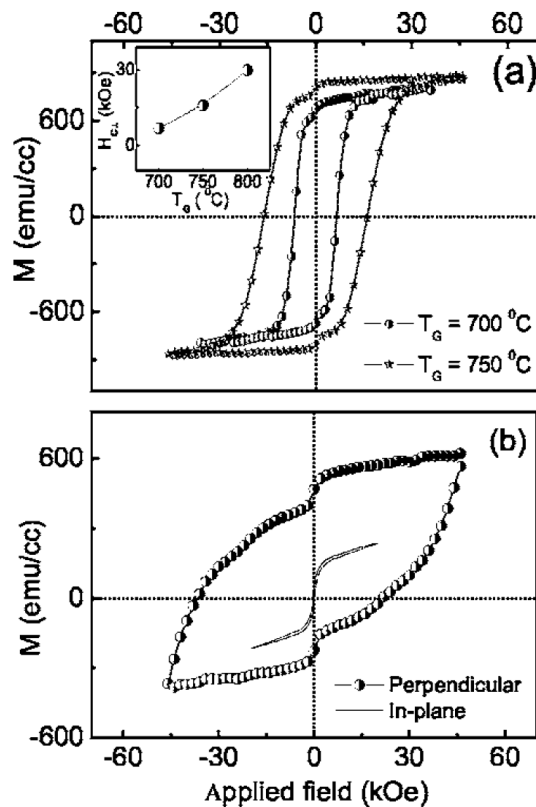


Рисунок 1.6 – Польові залежності намагніченості плівок CoPt, осаджених на підкладки  $\text{SrTiO}_3$  за температур 700 °C та 750 °C [16]

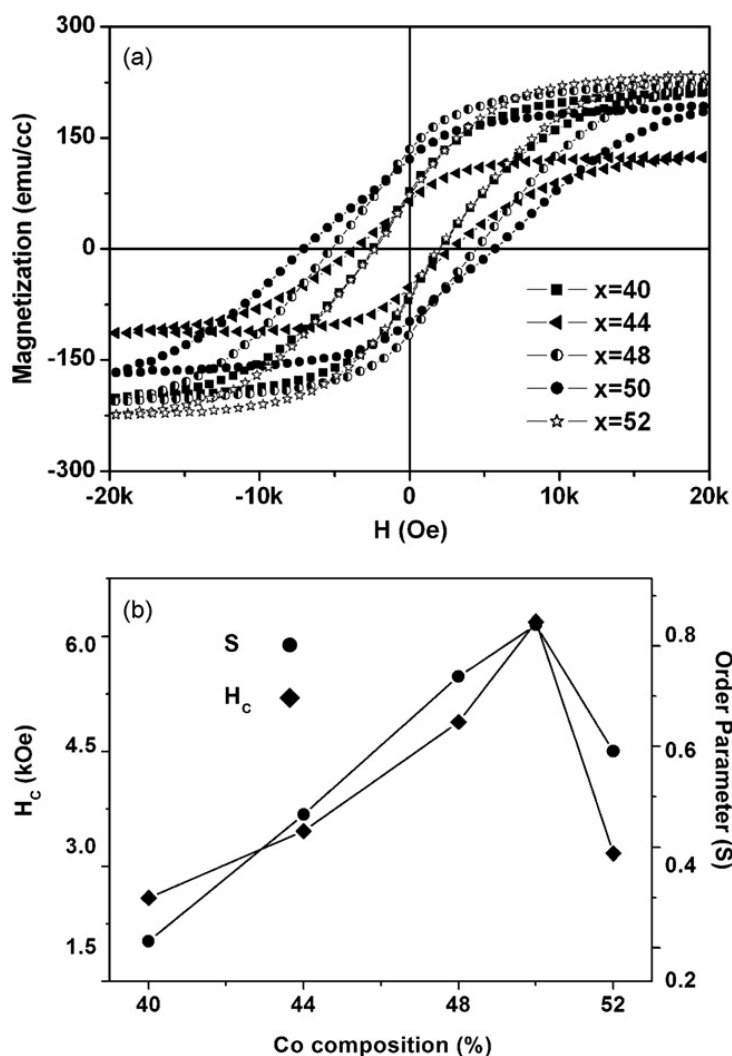
Хоча представлені вище дані свідчать про значний потенціал використання монокристалічних підкладінок для формування плівкових матеріалів на основі CoPt, однак, даний підхід має низку недоліків, пов'язаних з високою вартістю монокристалічних матеріалів і високими температурами, необхідними для формування плівкового сплаву в процесі осадження.

### 1.2.2 Термічна обробка плівкових матеріалів на основі CoPt

Формування плівкових матеріалів на основі CoPt можливе також шляхом осадження сплаву CoPt за кімнатної температури з наступною термічною обробкою, яка приводить до перерозподілу атомів у кристалічній структурі і перебігу фазових перетворень. Даний підхід дозволяє уникнути використання коштовних монокристалічних підкладінок та використовувати, наприклад, підкладки термічно-окисненого кремнію, які знайшли широкого використання в сучасних технологіях мікро- та наноелектроніки.

Наприклад, в роботі [17] нанорозмірні плівки сплаву CoPt отримано методом магнетронного осадження на кремнієву підкладку і піддано наступній термічній обробці за температури 600 °C, яка обумовлює формування фази  $L1_0$ -CoPt, що, в свою чергу, має вплив на магнітні властивості – коерцитивна сила досягала 6,3 кЕ (рис. 1.7). Натомість, автори роботи [18] повідомляють про формування плівки сплаву CoPt з коерцитивною силою до 10,6 кЕ після термічної обробки за температури 675 °C упродовж 30 хв.

Альтернативним методом є формування плівкових матеріалів на основі CoPt шляхом ініціалізації процесів термічно-індукованої дифузії в шаруватих гетероструктурах, отриманих послідовним осадженням окремих шарів Co і Pt. Наприклад, в роботі [19] показано, що перпендикулярна магнітна анізотропія може бути досягнута в багатошарових плівках Pt/Co після відпалу в температурному інтервалі 300 °C – 500 °C упродовж 1 години.



а) польові залежності намагніченості, б) залежність коерцитивної сили та ступеню впорядкування від вмісту Co

Рисунок 1.7 – Магнітні властивості плівок  $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$  ( $x = 40, 44, 48, 50, 52$ ) [17]

Автори роботи [10] повідомили про утворення фази  $L1_0$ -CoPt з коерцитивною силою 2,1 кЕ шляхом термічної обробки двошарових плівкових композицій Co(4,8 нм)/Pt(6,6 нм) за температури 900 °С упродовж 30 с. Згодом представники тієї самої наукової групи представили результати дослідження процесу формування впорядкованих тонких плівок  $L1_0$ -CoPt з коерцитивною силою 13 кЕ (рис. 1.8), отриманих шляхом відпалу багатошарових композицій  $[\text{Co}/\text{Pt}]_{4x}$  в атмосфері Ar з додаванням  $\text{H}_2$  за температур 700 °С – 900 °С упродовж 10 хв – 90 хв [20].

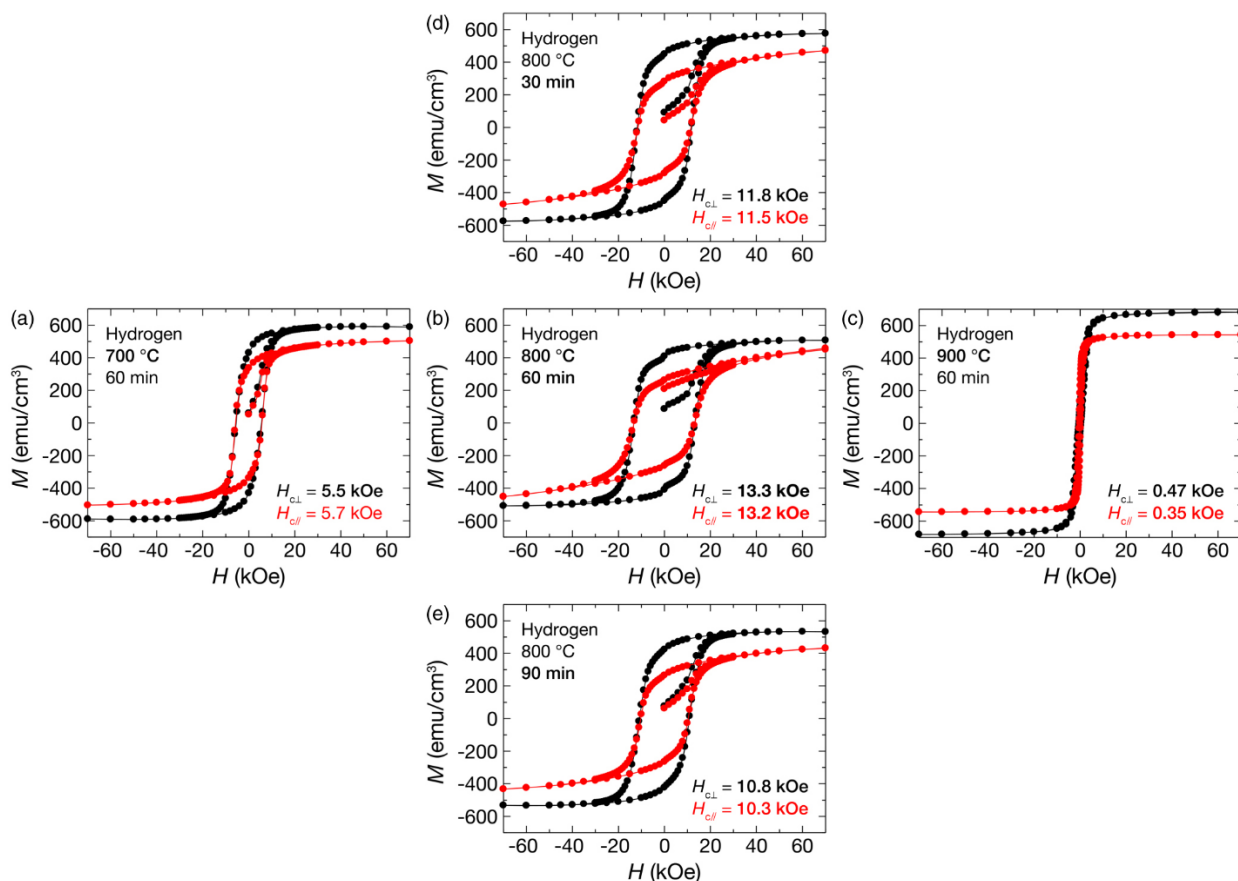


Рисунок 1.8 – Польові залежності намагніченості багатошарових композицій  $[\text{Co/Pt}]_{4x}$ , підданих термічній обробці за різних режимів [20]

Важливо відзначити, що температури формування плівкових матеріалів CoPt, які використані у вищенаведених дослідженнях, є відносно високими (700 °C – 900 °C), а домінуючим механізмом дифузії, яка індукує відповідні фазові перетворення, є об'ємний. Втім застосування таких високих температур є ускладненим з огляду на необхідність використання дороговартісного і складного обладнання та економічну доцільність технологічного процесу. Також необхідність використання високих температур обробки перешкоджає інтеграції функціональних елементів на основі CoPt до сучасних інтегральних мікросхем, які виготовляються, переважно, за технологіями «метал-оксид-напівпровідник». Під час виробництва інтегральних мікросхем робоча температура не має перевищувати 300 °C, адже вищі температури вважаються руйнівними для створених за цим технологічним процесом мікроелектронних систем [21].

### 1.2.3 Легування плівкових матеріалів на основі CoPt додатковими елементами

Не дивлячись на те, що різними дослідницькими групами розглядався вплив легуючих елементів на фазоутворення та магнітні властивості CoPt у масивному стані, наночастинках та тонких плівках, загальні закономірності впливу легування на структуру та магнітні властивості нанорозмірних матеріалів на основі CoPt не можна вважати встановленими повною мірою.

Наприклад, в роботі [22] розглянуто легування Ag та В зразків сплаву CoPt у масивному стані. Відлиті зразки легованого сплаву  $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{28}\text{Ag}_6\text{B}_{18}$  відпалювались за різних температур. Згідно результатів рентгеноструктурного фазового аналізу домінуючою фазою у структурі зразків, що піддано відпалу за температури 400 °С, є неупорядкована фаза CoPt. Втім, підвищення температури відпалу до 670 °С сприяло утворенню магнітно-твердої фази  $L1_0$ -CoPt та зростанню коерцитивної сили до 4,3 кЕ (рис. 1.9).

З наявних у науковій періодиці джерел відомо, що додавання Au до наночастинок CoPt сприяє утворенню магнітно-твердої фази  $L1_0$ -CoPt за температури 700 °С [23]. Зазначається, що вміст Au близько 10 ат.% обумовлює збільшення коерцитивної сили. Однак подальше підвищення вмісту Au приводило до зменшення ступеню впорядкування та, як наслідок, зниження коерцитивної сили.

Легування наночастинок CoPt Ag досліджено авторами роботи [24]. В даному випадку найвищий ступінь впорядкування досягнуто за вмісту легуючого елементу близько 70 % після відпалу за температури 700 °С упродовж 2 годин. Виявлено, що коерцитивна сила зростає зі збільшенням вмісту Ag та може сягати значення в 15 кЕ (рис. 1.10).

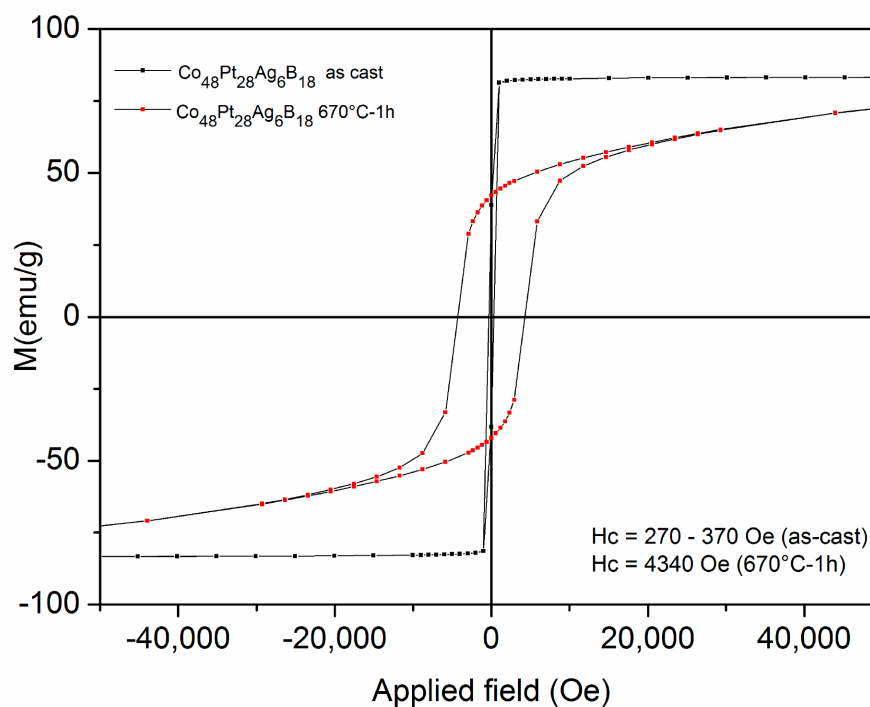


Рисунок 1.9 – Польові залежності намагніченості сплаву  $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{28}\text{Ag}_6\text{B}_{18}$  у вихідному стані та після обробки за температури  $670^\circ\text{C}$  упродовж 1 години [22]

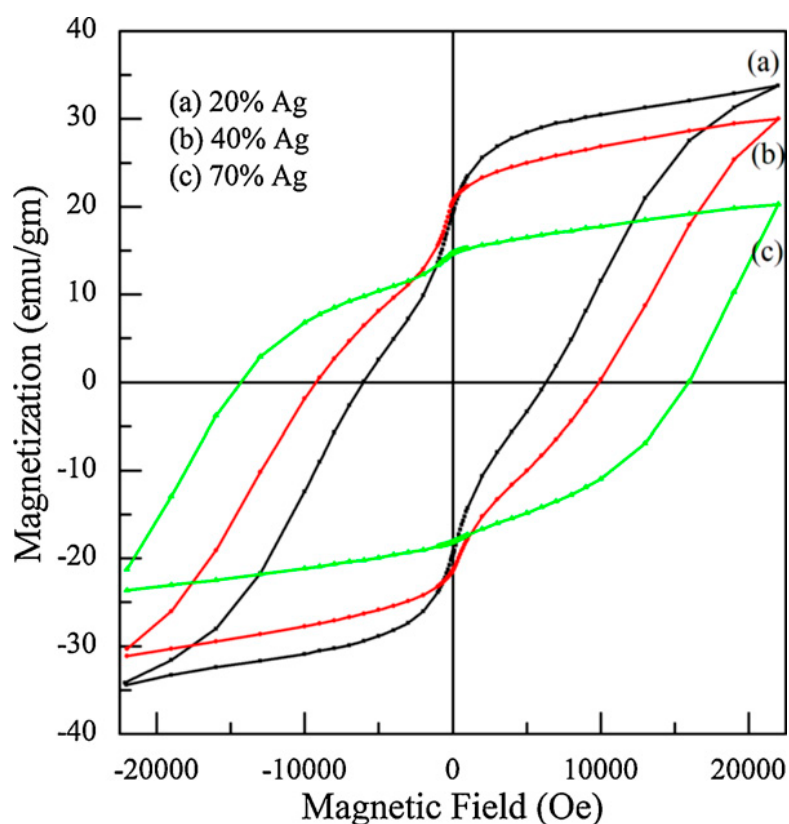


Рисунок 1.10 – Польові залежності намагніченості наночастинок  $\text{CoPt}$  з різним вмістом  $\text{Ag}$  після відпалу за температури  $700^\circ\text{C}$  [24]

У роботі [25] виявлено, що додавання Cu до плівок CoPt, отриманих методом магнетронного осадження на кремнієві підкладки, дозволило знизити температуру впорядкування до 500 °С, що на 100 °С – 150 °С (рис. 1.11) нижча порівняно з температурою впорядкування плівок без додаткового шару Cu.

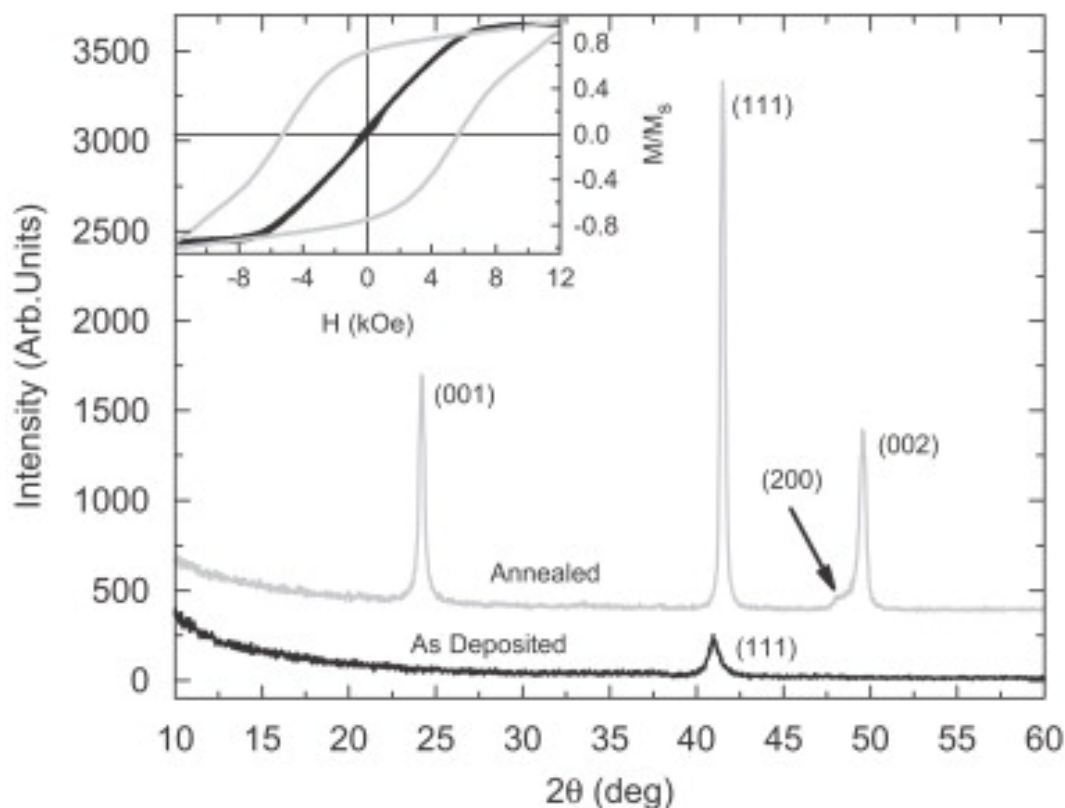


Рисунок 1.11 – Дифрактограми тонкої плівки Cu(1,2 нм)/CoPt(48 нм)/Si у вихідному стані (внизу) та після відпалу за температури 500 °С упродовж 30 хвилин (угорі), а також польові залежності намагніченості відповідних плівок у полі, прикладеному перпендикулярно до поверхні зразків [25]

Однак, вплив введення додаткових шарів легуючих елементів до нанорозмірних плівкових композицій на основі шарів Pt і Co за подальшої термічної обробки залишається недостатньо дослідженим, хоча цей підхід є перспективним з огляду на можливість здійснення ефективного впливу на розвиток термічно-індукованих дифузійних процесів, структурно-фазових перетворень та магнітні властивості плівкового матеріалу.

### 1.2.4 Роль іонної обробки у формуванні плівкових матеріалів на основі CoPt

Комбінування енергетичних впливів різної природи також є перспективним механізмом впливу на перебіг дифузійних процесів та досягнення бажаних магнітних властивостей. В переважній більшості випадків для ініціалізації дифузійних процесів та фазових перетворень застосовується термічна обробка. Втім, параметри структури і магнітні властивості інтерметалідних тонких плівок також можна регулювати шляхом іонного опромінення їх поверхні [26, 27]. За умов, коли енергія та доза опромінення є достатньо високими, взаємодія іонів та опроміненого матеріалу може викликати перерозподіл елементів і зміну фазового складу, спричинені виникненням іонно-індукованих дефектів кристалічної ґратки матеріалу.

Зокрема, низку досліджень присвячено вивченню впливу іонного опромінення на формування фазового складу та магнітних властивостей нанорозмірних гетероструктур Co/Pt. Наприклад, автори роботи [28] спостерігали зміну орієнтації намагніченості у плівкових композиціях Co/Pt після опромінення іонами  $\text{Ar}^{2+}$  з енергією 40 кеВ (рис. 1.12).

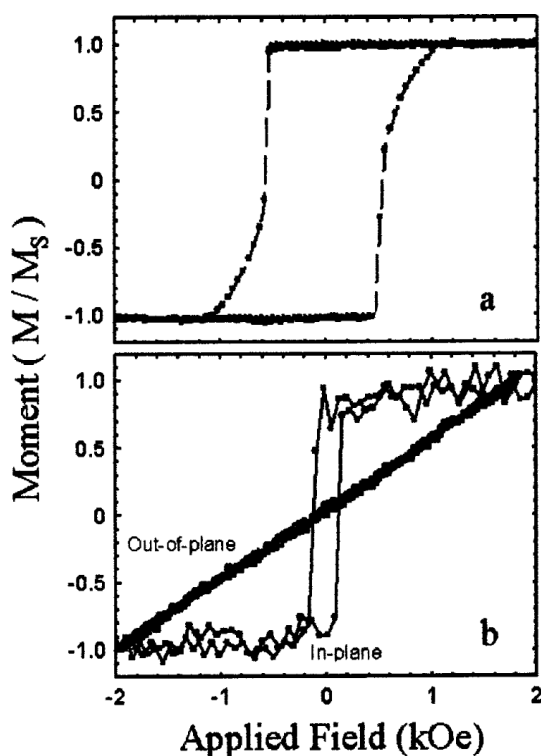
В дослідженні [29] вивчено кореляцію між коерцитивною силою багат шарових структур Co/Pt та умовами опромінення після обробки з використанням трьох типів іонів ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{He}^+$ ) з енергіями в діапазоні 20 кеВ – 2 МеВ та дозою опромінення в діапазоні  $10^{11}$  іонів/см<sup>2</sup> –  $10^{17}$  іонів/см<sup>2</sup>. Автори пов'язують зниження коерцитивної сили з ~12 кЕ до ~6 кЕ за підвищення дози опромінення з іонно-індукованим перемішуванням меж розділу між шарами плівкових композицій.

Вплив обробки іонами  $\text{Ga}^+$  з дозою  $10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup> –  $10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> на модифікацію кристалічної структури та магнітних властивостей багат шарових плівкових композицій Pt(2,8 нм)/[Pt(0,6 нм)/Co(0,3 нм)]<sub>6</sub>/Pt(6,5 нм) досліджено авторами роботи [30]. Виявлено, що використання дози опромінення до  $10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> призводить до збільшення розміру зерна в 2,7 рази відносно



вихідного стану плівки. Також, після опромінення з дозами  $10^{12}$  іонів/см<sup>2</sup> –  $10^{13}$  іонів/см<sup>2</sup> спостерігається зміна напрямку осі легкого намагнічування з перпендикулярного на паралельний площині плівки.

Автори роботи [31] пов'язали зміни параметрів структури та магнітних властивостей плівкових композицій Co/Pt в результаті опромінення іонами Kr<sup>+</sup> та Ag<sup>+</sup> з енергіями 150 кеВ і 100 кеВ, відповідно, з кластеризацією точкових дефектів, сформованих в процесі опромінення. Натомість, автори роботи [32] припускають, що зменшення коерцитивної сили та зміна орієнтації осі легкого намагнічування залежно від дози опромінення плівкової композиції Pt/Co/Pt іонами Ga<sup>+</sup> з енергією 30 кеВ (рис. 1.13) визначається двома факторами: дифузійним перемішуванням металів на межах розділу та утворенням впорядкованої фази CoPt з високою магнітною анізотропією.



- а) вихідний стан у полі, прикладеному перпендикулярно до поверхні зразка,  
 б) після опромінення іонами Ag<sup>2+</sup> з дозою  $10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> у полі, прикладеному паралельно та перпендикулярно до поверхні зразка

Рисунок 1.12 – Польові залежності намагніченості плівкових композицій Co/Pt [28]

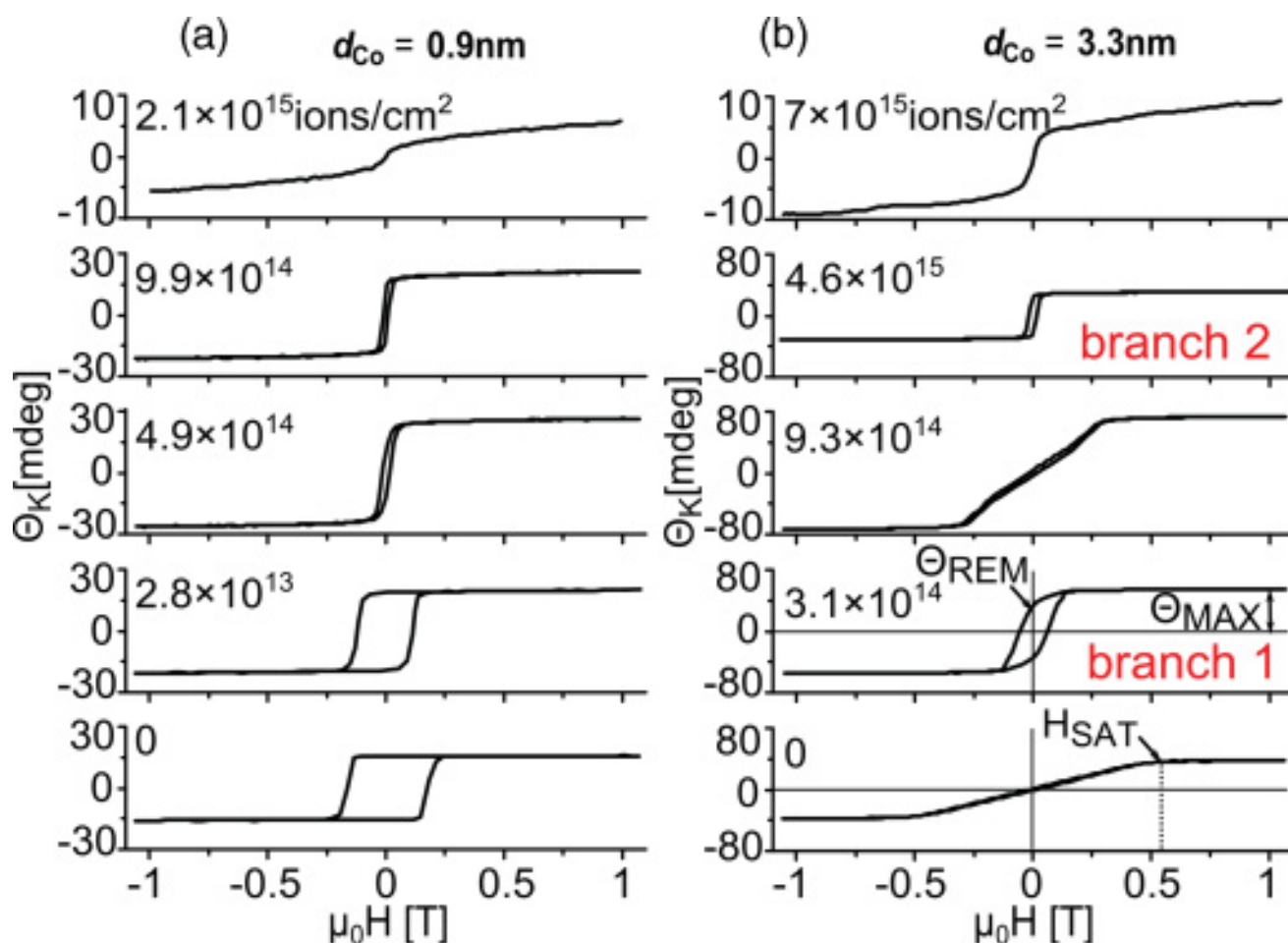


Рисунок 1.13 – Польові залежності намагніченості плівкових композицій Pt/Co/Pt з товщиною шару Co 0,9 нм та 3,3 нм, опромінених іонами  $\text{Ga}^+$  з енергією 30 кеВ за різної дози опромінення [28]

Можна стверджувати, що в сучасній науковій літературі не міститься інформації щодо результатів експериментальних досліджень впливу комплексної попередньої іонної та подальшої термічної обробки нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt, незважаючи на те, що цей підхід потенційно може забезпечити можливість здійснення контрольованого впливу на швидкість перебігу дифузійних процесів та закономірності формування структурно-фазових станів, а отже – і на магнітні властивості, плівкового матеріалу.

### 1.3 Перспективи практичного використання нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt

#### 1.3.1 Застосування нанорозмірних плівкових матеріалів на основі CoPt в технологіях спінтроники та магنونіки

Останнім часом, значна увага приділяється дослідженню можливості застосування нанорозмірних плівок CoPt у різноманітних пристроях спінтроники, таких як магнітні тунельні переходи [33–37] та спінові клапани [33] (рис. 1.14), що обумовлено унікальними магнітними характеристиками даних матеріалів – вираженій перпендикулярній магнітній анізотропії, високій коерцитивній силі, значній корозійній стійкості та високій спіновій поляризації. Ці властивості плівкових матеріалів на основі CoPt також відкривають перспективи їхнього застосування в якості постійних магнітів [22] і тонкоплівкових композицій, в яких реалізується ефект обмінної взаємодії [38, 39].

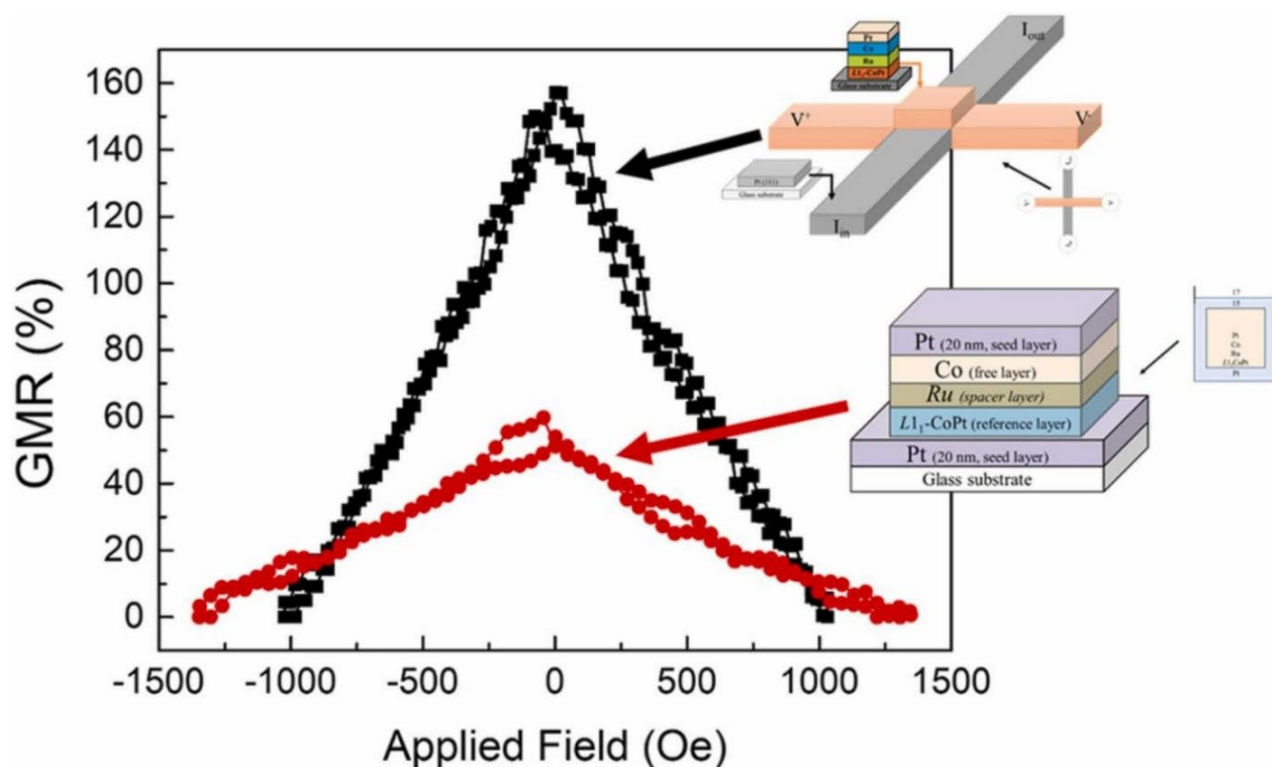


Рисунок 1.14 – Залежність значення гігантського магнітоопору від прикладеного поля для спінових клапанів на основі багатошарової композиції  $[\text{Co/Pt}]_8$  [33]

Також варто звернути увагу на перспективу використання тонких плівок на основі CoPt в технологіях магنونіки, як матеріалів, що мають значний потенціал для створення пристроїв, що використовують ефект спінової хвилі [40, 41] і дослідження скіріміонів та пов'язаних з ними ефектів [42, 43].

Висока коерцитивна сила та термічна стабільність плівок CoPt роблять їх також перспективними матеріалами для технологій термічно-активованого магнітного запису інформації на жорсткі магнітні носії [44]. Застосування саме цієї технології запису дозволило створення жорстких дисків з ємністю до 32 ТБ. Нові перспективні матеріали, якими є і CoPt, дозволять збільшити щільність запису магнітних носіїв, а також дозволять комбінувати вже широко розповсюджені технології виробництва з перспективними, але менш розповсюдженими методами.

#### **1.4 Висновки до розділу 1**

1. Нанорозмірні плівкові матеріали на основі CoPt мають значний потенціал для використання у сучасних високих технологіях мікро- та наноелектроніки, зокрема, – у пристроях спінтроніки та магنونіки, що обумовлено унікальними характеристиками цього класу матеріалів – високим коерцитивній силі та магнітно-кристалічній анізотропії, можливістю варіювати намагніченість насичення в широких межах та вираженій корозійній стійкості.

2. Найбільш розповсюдженим методом отримання феромагнітних плівкових матеріалів на основі CoPt є осадження сплаву відповідного хімічного складу на нагріті монокристалічні підкладинки або на підкладинки за кімнатної температури з їх подальшою термічною обробкою. Роботи з вивчення закономірностей термічно-індукованого дифузійно-контрольованого фазоутворення в шаруватих плівкових композиціях на основі Pt/Co мають епізодичний характер і потребують подальшого уточнення.

3. Недостатньо вивченим залишаються закономірності впливу введення додаткових шарів легуючих елементів на розвиток термічно-індукованих

дифузійних процесів, структурно-фазові перетворення та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

4. Вплив фізико-технологічних параметрів комбінованої попередньої іонної та наступної термічної обробки на процеси дифузії, контрольовані ними зміни структури та фазового складу і, як наслідок, на магнітні властивості нанорозмірних шаруватих структур Co/Pt не описано у сучасній науковій літературі.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

Для досягнення поставленої мети даної роботи обрано і використано такий метод формування та широкий спектр методик експериментальних досліджень, які дозволяють отримати плівкові об'єкти дослідження заданого хімічного складу та товщини та з високою точністю охарактеризувати особливості їх структурно-фазового стану та магнітні властивості.

У цьому розділі буде описано методику виготовлення нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt, досліджених в рамках дисертаційної роботи, та надано короткий опис використаних методик дослідження, а також наведено дані щодо фізико-технологічних параметрів обробки та інформацію щодо використаного обладнання та.

### **2.1 Отримання нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt методом магнетронного осадження**

Нанорозмірні плівкові композиції на основі Co/Pt отримано методом магнетронного осадження. Осадження тонкоплівкових матеріалів та покриттів цим методом полягає у фізичному розпорошенні матеріалу мішені іонами газу, прискореними електричним полем, та наступної конденсації розпорошеного матеріалу на підкладинці. В якості робочих газів зазвичай використовуються інертні, зокрема поширеного застосування набув Ar. Іонізація газу та формування плазми магнетронного розряду у вакуумній камері виникає в процесі взаємодії нейтральних атомів газу з електронами, що рухаються за циклічною траєкторією в місці перехрещення електричного та магнітного полів, напруженість яких виникає між катодом-мішенню і анодом-підкладинкою та створюється системою магнітів, які є складовою магнетрона, відповідно (рис. 2.1).

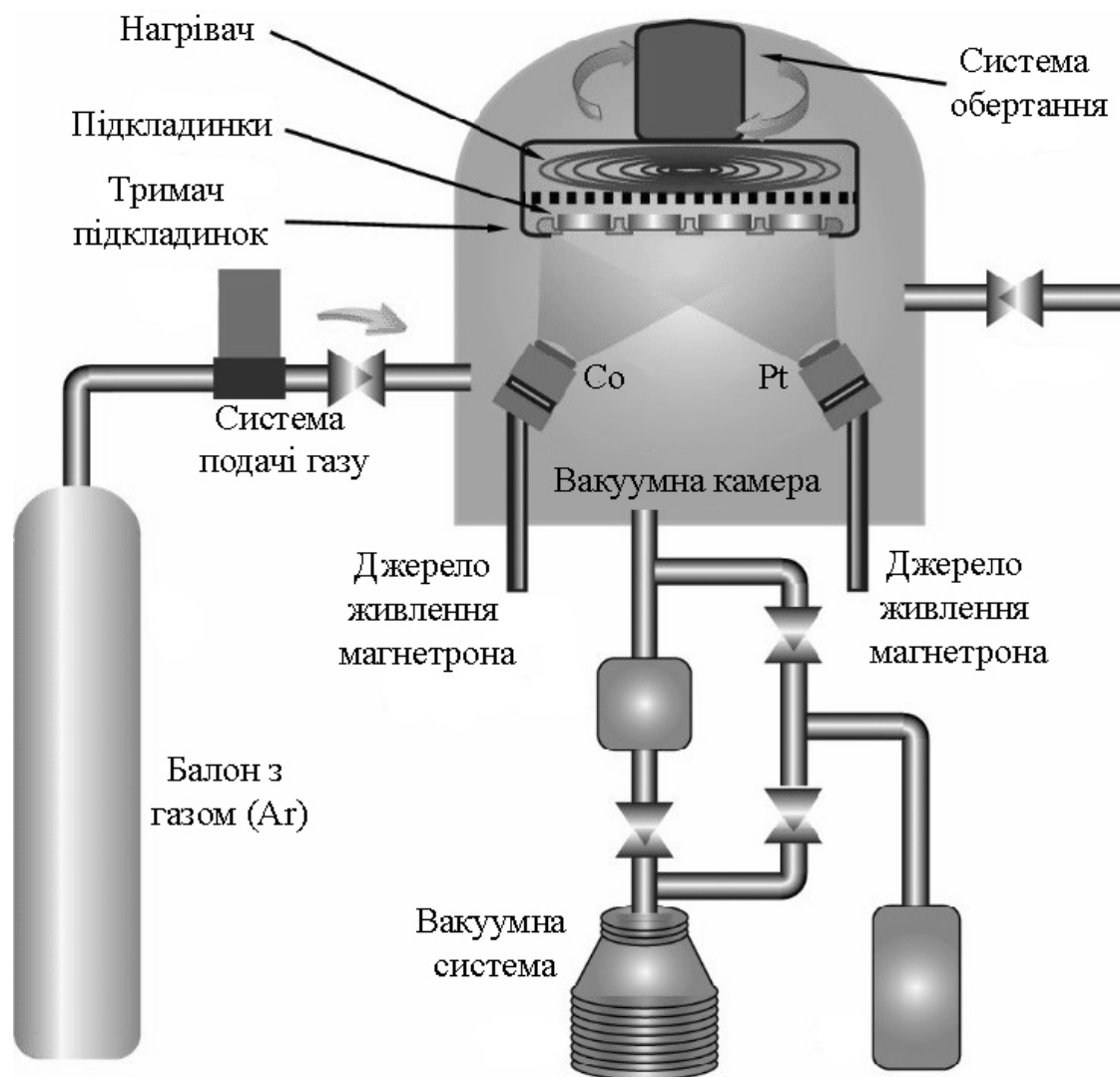


Рисунок 2.1 – Схема типової установки магнетронного осадження

Магнетронний метод осадження обрано через його універсальність та поширене застосування в цільових сферах застосування досліджуваних плівкових композицій. Також саме метод магнетронного осадження дозволяє досягти високої адгезії плівки до підкладинки, що важливо при осадженні нанорозмірних матеріалів безпосередньо на підкладинку без застосування адгезійних шарів. Можливість осадження шарів матеріалу завдяки розпорошенню окремих мішеней є оптимальним для створення використаних у роботі об'єктів дослідження.

В дослідженнях використовувалися двошарові нанорозмірні плівкові композиції з різним порядком нанесення шарів Co та Pt на підкладинку, а також плівкові композиції з додатковим проміжним шаром Au, осаджені на підкладинки з термічно-окисненого Si(001): Co(10 нм)/Pt(10 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001),

Pt(10 нм)/Co(10 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001), Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001), Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001).

Процес осадження проводився за кімнатної температури. Вихідний тиск у камері, в якій відбувалося осадження, складав  $5 \times 10^{-6}$  Па. В якості плазмоутворюючого газу використовувався Ar з чистотою 99,99 % за тиску  $8 \times 10^{-4}$  мбар. Під час осадження всіх типів плівкових композицій швидкість росту шарів складала 2 Å/с для Co, 1,5 Å/с для Pt та 4 Å/с для Au.

В процесі осадження використовувалися різні системи живлення магнетронної системи. Так Co і Au осаджені з використанням живлення постійним струмом, для нанесення Pt використовувалася радіочастотна система живлення.

Товщина шарів попередньо розраховувалася для отримання співвідношення атомів Co та Pt, близького до Co<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> за умови повної гомогенізації шарів. В процесі осадження товщина шарів контролювалася за відкаліброваними швидкостями розпорошення мішеней та додатково підтверджувалася за допомогою скануючої трансмісійної електронної мікроскопії.

## **2.2 Фізико-технологічні параметри обробки нанорозмірних плівкових композицій на основі CoPt**

Осаджені нанорозмірні плівкові композиції піддавалися енергетичним впливам різної природи – термічній обробці у вакуумі та іонному опроміненню з використанням різних типів іонів.

### **2.2.1 Термічна обробка у високому вакуумі**

Термічна обробка нанорозмірних плівкових композицій проводилася за умов високого вакууму ( $10^{-4}$  Па) у вакуумній камері установки ВУП-5М (Selmi) (рис. 2.2), яку оснащено форвакуумним насосом (2НВР-5ДМ) та турбомолекулярним насосом (Leybold Heraeus TurboVac 450).





Рисунок 2.2 – Установка ВУП-5М

Термічна обробка зразків проводилася за допомогою предметного столика з ніхромовим нагрівальним елементом. Для вимірювання температури застосовувалися термопари *K*-типу, підведені до поверхні плівкового зразка та нагрівального елементу.

Термічну обробку проведено в температурному інтервалі  $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , швидкість нагріву складала  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , тривалість витримки за заданої температури варіювалася в межах  $30\text{ хв} - 480\text{ хв}$ .

### 2.2.2 Іонна обробка

Іонне опромінення нанорозмірних плівкових композицій проводилося за допомогою прискорювача іонів BALZERS MPB 202 (рис. 2.3).

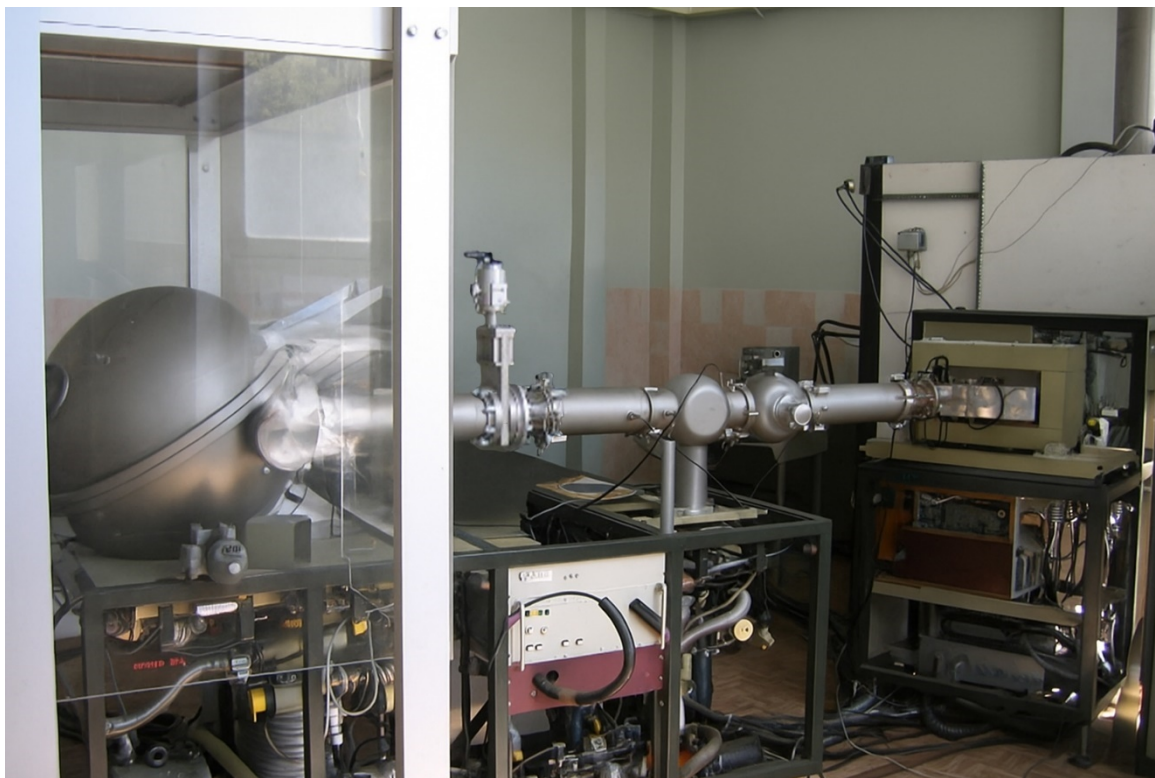


Рисунок 2.3 – Прискорювач іонів BALZERS MPB 202

Зразки опромінювалися двома типами іонів –  $\text{Ar}^+$  та  $\text{N}^+$ . Для всіх типів іонів енергія була встановлена на рівні 110 кеВ. Доза опромінення складала  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> для опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  та  $\text{N}^+$ . Рівномірність розподілу дози опромінення забезпечувалася за допомогою сканування поверхні зразка іонним пучком.

Загальна щільність струму пучка іонів становила 40 мкА/см<sup>2</sup> і 20 мкА/см<sup>2</sup> для опромінення  $\text{Ar}^+$  і  $\text{N}^+$ , тоді як щільність струму скануючого променя встановлено на рівні 18 мкА/см<sup>2</sup> і 11 мкА/см<sup>2</sup>, відповідно. Тривалість опромінення становила 17 с для  $\text{Ar}^+$  і 28 с для  $\text{N}^+$ . Проекція пучка мала округлу форму діаметром 3 см. Для вимірювання дози опромінення використовувалася матриця з 4 циліндрів Фарадея

(площа кожного циліндру становила  $2 \text{ см}^2$ ). Тиск у вакуумній камері під час опромінення підтримувався на рівні  $8 \times 10^{-4} \text{ Па}$ .

## 2.3 Методики дослідження

### 2.3.1 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Для аналізу кристалічної структури та фазового складу нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt використано метод рентгеноструктурного фазового аналізу. Цей метод є одним із найефективніших для вивчення кристалічної структури завдяки здатності точно визначати параметри ґратки, фазовий склад та розміри областей когерентного розсіювання. Його основа – взаємодія рентгенівського випромінювання з періодично розташованими у кристалі атомними площинами, що описується рівнянням Вульфа-Брегга (рівняння 2.1).

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$n$  – порядок відбиття;

$d$  – міжплощинна відстань;

$\theta$  – кут дифракції.

В роботі використано дифрактометр Rigaku Ultima IV (рис. 2.4) з випромінювання  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Для аналізу застосовано метод порошкової дифракції в геометрії за Бреггом-Брентано. Вимірювання виконували в інтервалі кутів дифракції ( $2\theta$ ) від  $20^\circ$  до  $60^\circ$  з кроком  $0,04^\circ$ . Витримка у точці зйомки складала 2 с.



Рисунок 2.4 – Дифрактометр Rigaku Ultima IV

На основі отриманих дифракційних даних проведено детальний аналіз фазового складу зразків, визначено параметри кристалічної ґратки, інтенсивності дифракційних рефлексів, а також розраховано розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) за рівнянням Шерера (рівняння 2.2).

$$D_{\text{ОКР}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta'} \quad (2.2)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

$K$  – коефіцієнт Шерера;

$\beta$  – ширина дифракційного максимуму на половині його висоти;

$\theta$  – кут дифракції.

### 2.3.2 Мас-спектрометрія вторинних іонів

Метод мас-спектрометрії вторинних іонів є високороздільним аналітичним методом дослідження, який дозволяє аналізувати розподіл хімічних елементів за



товщиною нанорозмірних плівкових композицій. У даному дослідженні використано мас-спектрометр Ion ToF SIMS 4 (рис. 2.5).

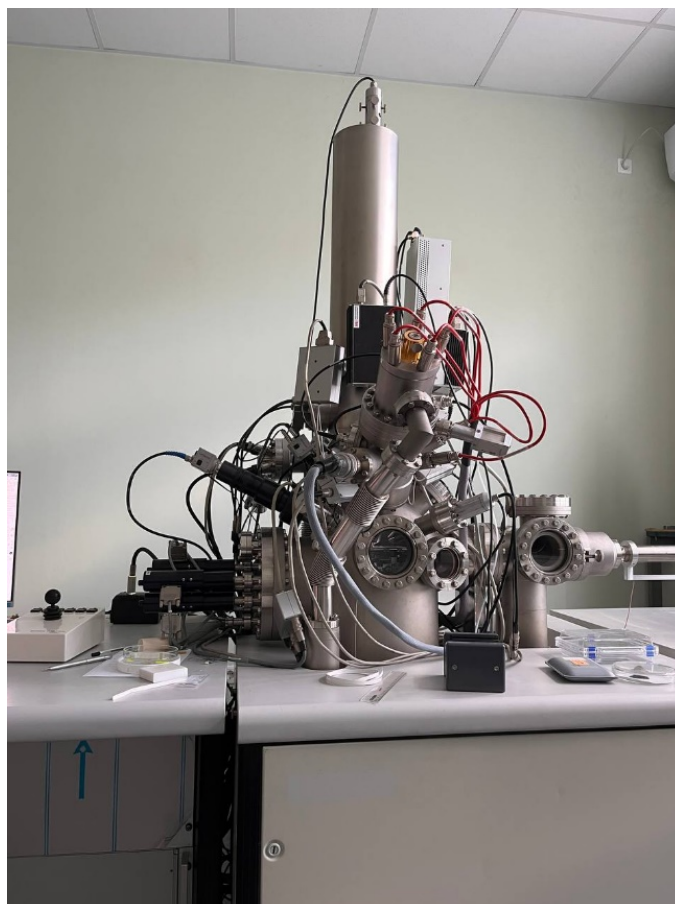


Рисунок 2.5 – Мас-спектрометр Ion ToF SIMS 4

Процес дослідження передбачає бомбардування поверхні плівкового зразка сфокусованим пучком іонів. Прилад Ion ToF SIMS 4 передбачає можливість використання первинних іонів  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  або  $\text{O}_2^+$ . При ударі об поверхню ці іони передають кінетичну енергію зразку, викликаючи розпорошення поверхні з виходом вторинних іонів.

Під час аналізу вторинні іони прискорюються в електромагнітному полі до однакової енергії та прямують до детектора. Легкі іони досягають детектора раніше, ніж важчі, формуючи масовий спектр. Вимірювання часу прольоту кожного іона дозволяє точно визначати його масу.

Метод часопротітної мас-спектрометрії має низку важливих переваг – він забезпечує високу ефективність передачі іонів, дозволяє одночасно визначати маси всіх іонів і має необмежений масовий діапазон. Завдяки цим характеристикам часопротітна мас-спектрометрія широко використовується в матеріалознавстві, нанотехнологіях та біології для аналізу хімічного складу поверхонь і дослідження тонких плівок.

Під час дослідження нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt як первинний іонний пучок для аналізу поверхні використано первинні іони  $\text{Bi}^+$  з енергією 25 кеВ (1,2 пА), а для пошарового хімічного аналізу застосовували первинні іони  $\text{Cs}^+$  з енергією 2 кеВ (260 нА). Тиск у вакуумній камері мас-спектрометра становив  $1,2 \times 10^{-5}$  Па.

### **2.3.3 Метод аналізу розсіювання пружної віддачі**

Метод аналізу розсіювання пружної віддачі використовується для кількісного аналізу елементного складу тонкоплівкових матеріалів. Даний метод забезпечує реєстрацію та побудову профілів розподілу легких і важких хімічних елементів, включаючи водень, за товщиною нанорозмірних плівкових композицій з високою чутливістю та точністю.

У методі аналізу розсіювання пружної віддачі пучок високоенергетичних іонів, зазвичай  $\text{He}_2^+$  (альфа-частинки) або  $\text{Cl}^+$ , спрямовується до досліджуваного зразка під косим кутом до поверхні. При зіткненні атоми мішені відбиваються від зразка під характерними кутами та з енергіями, які залежать від їх маси та кінематики зіткнення. Ці відбиті частинки виявляються за допомогою енергочутливого детектора, наприклад, часопротітного аналізатора, який фіксує їхню енергію та час прольоту. Комбінація цих параметрів дозволяє точно визначати масу та розподіл за товщиною відбитих атомів.

Метод аналізу розсіювання пружної віддачі використано у даному дослідженні з метою доповнення даних, отриманих за допомогою методу мас-

спектрометрії вторинних іонів, і визначення наявності в нанорозмірних плівкових композицій атомів Ar та N після іонної обробки.

В якості первинних іонів використано  $\text{Cl}^{7+}$  з енергією 43 MeV. Кут між нормаллю до поверхні досліджуваного зразка та первинним пучком становив  $75^\circ$ , кут розсіювання –  $29,5^\circ$ .

### **2.3.4 Скануюча трансмісійна електронна мікроскопія**

Метод скануючої трансмісійної електронної мікроскопії використано для отримання зображень високої роздільної здатності нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt. В цьому методі потік електронів, сформований електронною гарматою та системою електромагнітних лінз мікроскопа, фокусується у пучок, який зазвичай має субнанометрові розміри. Сканування таким пучком поверхні зразка та детектування електронів, що розсіюються або проходять крізь зразок дозволяє створити растрове зображення атомної структури досліджуваного зразка.

В даній роботі результати електронно-мікроскопічних досліджень отримано як у темнопольному режимі за допомогою кільцевого детектора лише розсіяних електронів, так і в світлому полі за допомогою детектування електронів, що пройшли крізь зразок. Формування контрасту зображення залежно від атомного номера елементу є зручним для дослідження шаруватих нанорозмірних композицій, адже дозволяє якісно оцінити стан нанорозмірних композицій та підтвердити послідовність нанесення шарів та їх товщину. При використанні кільцевого детектора розсіяних електронів більш важкі атоми (Au, Pt) будуть забезпечувати набагато більш яскравий сигнал порівняно з більш легкими (Co). В світлопольному режимі формування контрасту зображення відбувається в зворотному порядку.

Для дослідження зразки стоншуються з метою забезпечення їх прозорості для електронного променя. Підготовку зразків для дослідження їх поперечного зрізу виконано шляхом стоншення за допомогою сфокусованого іонного пучка у пристрої Helios 5 CX. Перед травленням ламелі на поверхню нанорозмірної

композиції наносився тонкий захисний шар вуглецю. Після цього травлення ламелі відбувалося за допомогою сфокусованого пучка іонів Ga з енергією 30 кеВ. Витравлені ламелі переносилися на мідний тримач (Omniprobe) за допомогою наноманіпулятора EasyLift EX (Thermo Fisher). Щоб мінімізувати пошкодження ламелей остаточне потоншення до електронної прозорості проводилося після встановлення на тримач за допомогою пучка іонів Ga з енергією 5 кеВ.

Для усунення потенційних забруднень перед аналізом кожен зразок, встановлений у тримачі, пройшов обробку в плазмовому очиснику Model 1020 Plasma Cleaner (Fischione) тривалістю 8 с.

Дослідження зразків нанорозмірних плівкових композицій у цій роботі проводилося з використанням мікроскопів Titan 80-300 та Talos F200X (Field Electron and Ion Company), прискорююча напруга складала 300 кВ та 200 кВ, відповідно.

### **2.3.5 Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія**

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія реалізована із скануючою трансмісійною електронною мікроскопією для аналізу розподілу елементного складу за товщиною нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt. Даний метод дослідження передбачає аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання, що випромінюється атомами під час збудження електронним променем. Формування мапи розподілу хімічних елементів відбувається шляхом сканування електронного пучка вздовж зразка з одночасним записом пікселями детектора рентгенівських сигналів, випромінюваних атомами зразка.

Дослідження методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії проводилося за допомогою детекторної системи Super-X EDX у складі електронного мікроскопа Talos F200X.



### 2.3.6 Вібраційна магнітометрія

Вібраційна магнітометрія використовувалася для вимірювання польових залежностей намагніченості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt, забезпечуючи отримання інформації щодо намагніченості насичення і коерцитивної сили.

Для реалізації даного методу зразок встановлюється на вібруючий тримач і поміщається в однорідне поле, що створюється електромагнітом магнітометра. Вібрація зразка викликає змінний у часі магнітний момент, який реєструється аналітичними електромагнітними котушками як змінний магнітний сигнал. Польові залежності намагніченості зареєстровано шляхом зміни зовнішнього магнітного поля від позитивного до негативного насичення, що дозволило охарактеризувати магнітну поведінку плівок. Магнітні властивості досліджено за прикладання зовнішнього поля у двох геометріях – паралельно і перпендикулярно до поверхні зразка.

Вимірювання проводилися за кімнатної температури на вібраційному магнітометрі (рис. 2.6) з максимальною напруженістю поля, створюваного магнітами – 10 кЕ. Частота коливання тримача складала 80 Гц.

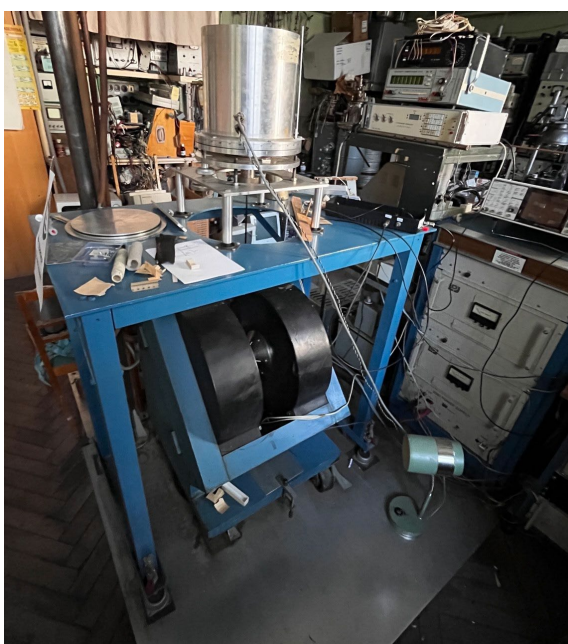


Рисунок 2.6 – Вібраційний магнітометр

### 2.3.7 Дослідження методом феромагнітного резонансу

Феромагнітний резонанс використовувався для доповнення даних щодо магнітних властивостей, отриманих методом вібраційної магнітометрії, та вивчення динамічних магнітних властивостей нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

Вимірювання за цим методом проводяться шляхом розміщення зразка у мікрохвильовому резонаторі, поміщеного в статичне магнітне поле електромагнітів, і піддаючи його впливу змінного магнітного поля. В цьому випадку пік мікрохвильового поглинання за певної напруженості магнітного поля вказує на входження в резонанс магнітних фаз, наявних у складі зразка. Спектри феромагнітного резонансу записано для різних орієнтацій зразка відносно прикладеного магнітного поля.

Вимірювання методом феромагнітного резонансу проведено за кімнатної температури за допомогою спектрометра X-діапазону Bruker ELEXYS-E500 (рис. 2.7) за частоти змінного електромагнітного поля 9,86 ГГц.



Рисунок 2.7 – Спектрометр Bruker ELEXYS-E500

## 2.4 Висновки до розділу 2

1. Нанорозмірні плівкові композиції на основі Co/Pt з різною послідовністю нанесення шарів відносно підкладки та додатковим проміжним шаром Au отримано методом магнетронного осадження на підкладки термічно-окисненого монокристалічного Si(001), що дозволило сформувати плівковий матеріал із заданими хімічним складом і товщиною шарів.

2. З метою ініціалізації розвитку дифузійних процесів між шарами і контрольованого ними фазоутворення плівкові композиції піддано термічному та іонному впливу.

3. В роботі використано комплекс сучасних високороздільних взаємодоповнюючих методів фізичного матеріалознавства, що дозволило виявити закономірності перерозподілу компонентів за товщиною плівкових композицій, особливості формування структурно-фазових станів та їхній вплив на магнітні властивості.

### **РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТА ПОРЯДКУ ОСАДЖЕННЯ ШАРІВ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ Co/Pt**

Термічна обробка є основним методом модифікації структурно-фазових станів та обумовлених ним магнітних властивостей нанорозмірних плівкових матеріалів. Встановлення впливу фізико-технологічних параметрів термічної обробки на закономірності формування фазового складу та параметри структури є важливою складовою дослідження багатошарових нанорозмірних плівкових композицій. Термічний вплив інтенсифікує перебіг дифузійних процесів між атомами шарів композицій та контрольованих ними структурно-фазових перетворень, що визначає фізичні властивості матеріалу.

В даному розділі представлено результати дослідження впливу фізико-технологічних параметрів термічної обробки та інверсії порядку нанесення шарів відносно підкладинки на структурно-фазові перетворення та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt.

#### **3.1 Вплив фізико-технологічних параметрів термічної обробки на структурно-фазові перетворення та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt**

В цьому підрозділі викладено результати дослідження впливу параметрів термічної обробки у вакуумі за температур в інтервалі 200 °C – 550 °C з тривалістю 30 хв – 480 хв на структуру, фазовий та хімічний склад і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001). Шар Ta товщиною 3 нм додано до складу плівкової композиції з метою підвищення адгезії плівкового матеріалу до підкладинки. Вибір Ta в якості матеріалу адгезійного шару зумовлено його високою термічною стабільністю, відсутністю хімічної взаємодії з

матеріалами основних шарів та низькою дифузійною активністю в процесі термічної обробки за обраних температур внаслідок високої температури плавлення.

### **3.1.1 Вплив температури відпалу на структурно-фазові зміни в нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt**

В цьому підрозділі розглянуто вплив температури відпалу на структурно-фазові зміни в нанорозмірних плівкових композиціях Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм)/SiO<sub>2</sub>/Si(001). Результат впливу термічної обробки на структуру досліджуваної плівкової композиції добре прослідковується з порівняння зображень, отриманих методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії (СТЕМ), та мап розподілу хімічного складу, отриманих методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС), плівкових зразків у вихідному стані після осадження та після відпалу за температури 550 °С упродовж 30 хв. Як можна бачити з результатів, наведених на рис. 3.1, у вихідному стані спостерігається чітка межа поділу між послідовно осадженими шарами Ta, Co та Pt. Відпал за температури 550 °С упродовж 30 хв приводить до дифузійного перемішування між шарами Co та Pt. Втім на відповідних мапах розподілу хімічних елементів наявні зони неоднорідності, що складаються з областей із підвищеною концентрацією Co та Pt (рис. 3.1, г). Шар Ta не змінює свого положення у складі плівкової композиції після термічної обробки порівняно з вихідним станом, що підтверджує високу термічну стабільність матеріалу адгезійного шару та відсутність взаємодії між ним та шарами Co і Pt.

Для дослідження закономірностей термічно-індукованої зміни структурно-фазових станів, термічну обробку проведено у широкому діапазоні температур – від 200 °С до 550 °С.

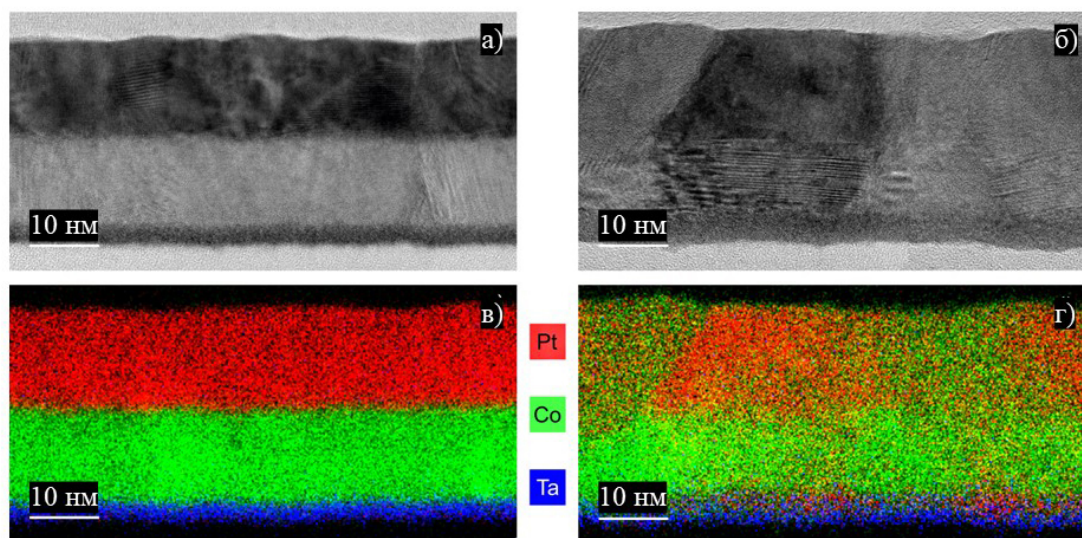


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності (а, б) та мапи розподілу хімічних елементів (в, г) плівкових композицій Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) у вихідному стані (а, в) та після відпалу за температури 550 °С упродовж 30 хв (б, г)

На рис. 3.2 представлено профілі розподілу хімічних елементів за товщиною досліджених плівкових композицій у вихідному стані та після відпалу в широкому температурному інтервалі, отримані методом мас-спектрометрії вторинних іонів (МСВІ). Отримані результати пошарового хімічного аналізу підтверджують наявність відносно чіткої межі поділу між шарами Pt, Co і Ta у плівковій композиції у стані після осадження і відсутність дифузійної взаємодії між елементами шарів у процесі магнетронного осадження, що добре узгоджується з результатами, отриманими методом скануючої трансмісійної мікроскопії. Збільшення інтенсивності емісії комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  в області межі поділу між шарами обумовлено шорсткістю поверхні поділу та не є ознакою розвитку процесів масопереносу.

Термічна обробка за температури 200 °С упродовж 30 хв викликає ініціалізацію дифузійних процесів – спостерігається дифузія Co до шару Pt (рис. 3.2, б). Варто зазначити, що оскільки ця температура відпалу становить лише ~13 % від температури плавлення Co, дифузійні процеси за даних умов відбуваються переважно за зернограничним механізмом [45]. Підвищення

температури відпалу до 250 °С – 350 °С викликає інтенсифікацію дифузії Со (рис. 3.2, в-д), що підтверджується підвищенням інтенсивності емісії Со в області вихідного положення шару Pt. Спостерігається виражене дифузійне перемішування між Со та Pt після відпалу за температури 350 °С (рис. 3.2, е). При цьому спостерігається відносно рівномірний розподіл Со за товщиною в області вихідного положення шару Pt та поява сегрегаційного прошарку Со на вільній поверхні. Інтенсивність сигналу від комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  також є рівномірно розподіленою за товщиною області вихідного шару Pt.

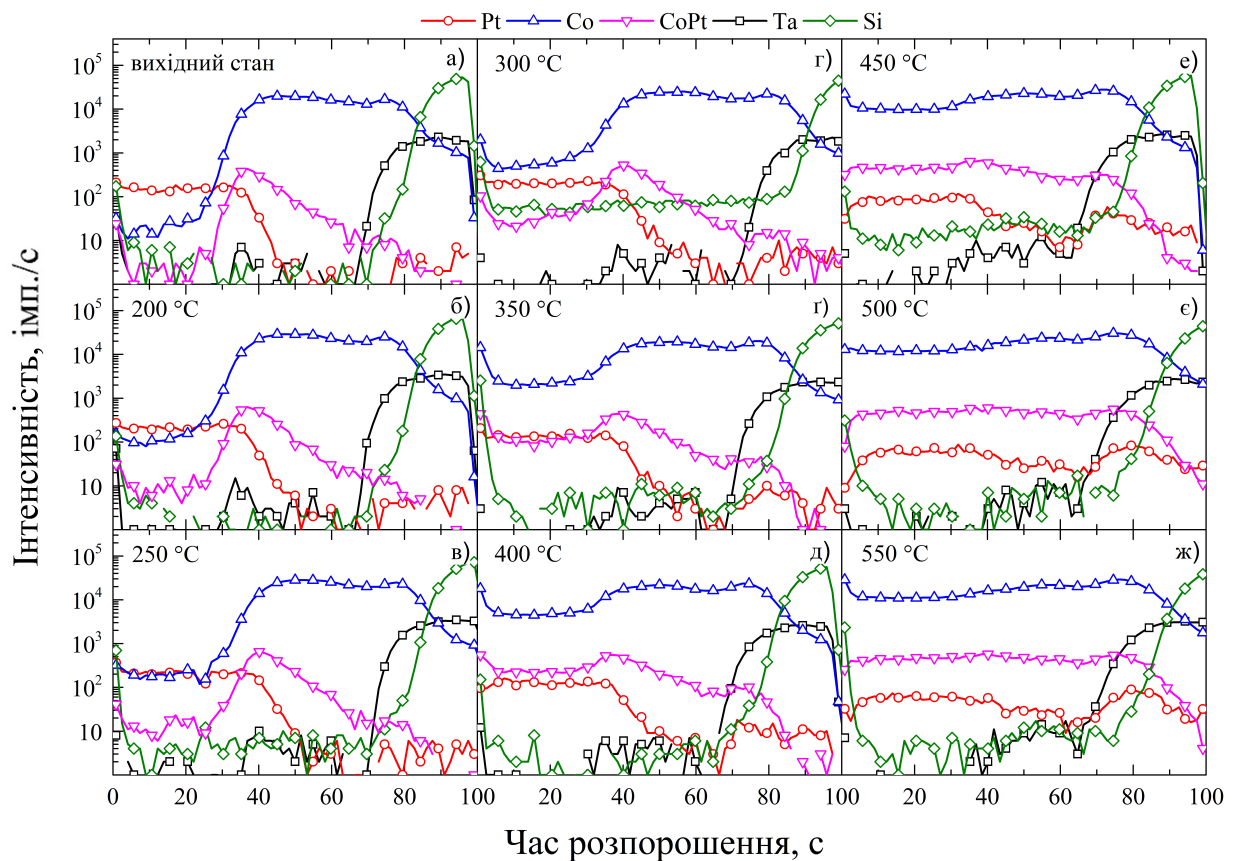


Рисунок 3.2 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 200 °С – 550 °С упродовж 30 хв

Аналіз результатів рентгеноструктурного фазового аналізу (РСФА) плівкової композиції у вихідному стані (рис. 3.3) свідчить про наявність на відповідній дифрактограмі чітких дифракційних максимумів Pt(111) і Co(002),



що є додатковим підтвердженням того, що Pt і Co перебувають у вигляді окремих шарів у складі плівкової композиції (рис. 3.3, а). Подальший аналіз дифрактограм дозволяє зробити висновок, що після обробки за температур 200 °С – 350 °С не спостерігається помітних змін фазового складу плівкового матеріалу (рис. 3.3, б – г). Втім, після відпалу за цих температур спостерігається певний зсув дифракційного максимуму Pt(111) у напрямку вищих кутів дифракції, що свідчить про початок формування твердого розчину Co на основі Pt.

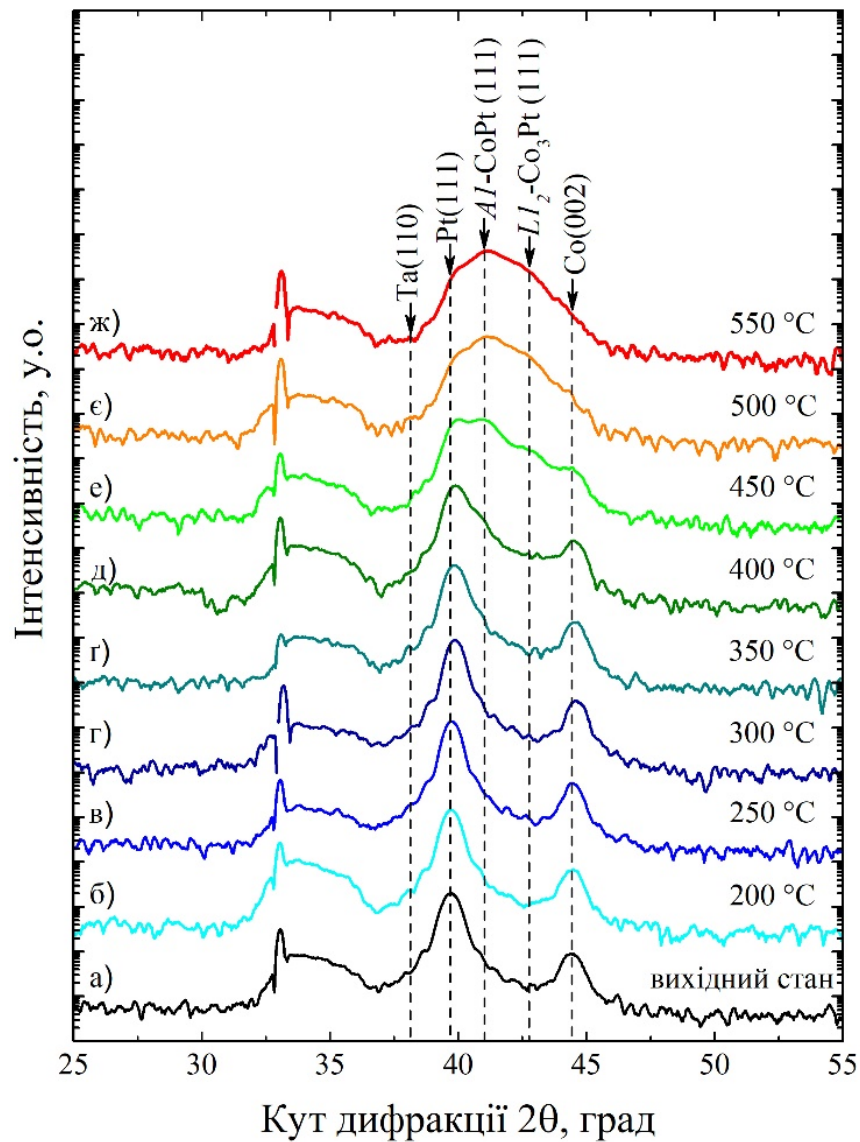


Рисунок 3.3 – Дифрактограми плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 200 °С – 550 °С упродовж 30 хв



Варто звернути увагу на те, що термічна обробка за температур в інтервалі 200 °C – 350 °C (до ~0,2 від температури плавлення Co) практично унеможливорює розвиток дифузійних процесів за об'ємним механізмом. Тобто, твердий розчин у цьому випадку може утворюватися за механізмом дифузійно-індукованої міграції границь зерен [46]. Результати пошарового хімічного аналізу, а саме форма профілю розподілу Co за товщиною, також переконливо свідчать саме про цей механізм дифузійної взаємодії. Наявні експериментальні дані дозволяють припустити, що відбувається міграція атомів Co так званими «швидкими» границями зерен до шару Pt з досягненням Co вільної поверхні плівкової композиції. Варто зауважити, що швидкість дифузії границями зерен залежить від кута розорієнтації зерен, що дозволяє умовно класифікувати границі на «повільні» та «швидкі» [45, 46]. Сформований сегрегаційний прошарок Co на вільній поверхні в подальшому слугує додатковим джерелом дифузії атомів Co у зворотному напрямку «повільними» границями зерен шару Pt. У результаті суцільний шар Pt зазнає трансформації на твердий розчин із середньою концентрацією Co, визначеною за правилом Вегарда, до 50 %.

Процес масопереносу атомів Pt до шару Co за температур обробки 200 °C – 350 °C також експериментально зафіксовано. Втім, цей процес є набагато менш інтенсивним порівняно з дифузією Co до шару Pt. Дана різниця пояснюється великою відмінністю в температурах плавлення Co і Pt. З результатів пошарового хімічного аналізу можна бачити, що інтенсивність емісії комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  в області вихідного шару Co залишається майже незмінною порівняно з станом після осадження. Кутові положення дифракційних максимумів Co(200) на дифрактограмах композицій після осадження та термічної обробки за температур в інтервалі 200 °C – 350 °C залишаються майже незмінними, що також свідчить про домінуючий зернограничний механізм дифузії Pt до шару Co.

Підвищення температури відпалу до 400 °C та 450 °C призводить до більш рівномірного розподілу інтенсивності емісії Co на відповідних

пошарових профілях розподілу хімічного складу (рис. 3.2, д, е). Однак розподіл інтенсивності емісії іонів  $Pt^+$  і  $CoPt^+$  в області вихідного положення шару Co залишається неоднорідним з характерним зниженням інтенсивності зі збільшенням відстані від початкової межі поділу Pt/Co. Таким чином, можна зробити висновок, що дифузія Pt все ще має вкрай обмежений характер за цих температур. Втім, підвищення температури відпалу до 450 °C викликає помітні зміни фазового складу плівкового матеріалу. На відповідних дифрактограмах спостерігається поява дифракційних максимумів (111) від неупорядкованої фази  $A1-CoPt$  і впорядкованої фази  $L1_2-Co_3Pt$ . В той самий час, дифракційні максимуми від Pt і Co також залишаються присутніми на дифрактограмах, що свідчить про неоднорідність сформованої структури.

Подальше підвищення температури відпалу до 500 °C призводить до суттєвої зміни розподілу хімічних елементів за товщиною порівняно з попередніми режимами термічної обробки: виявлено майже рівномірний розподіл Pt і Co (рис. 3.2, є). Крім того, інтенсивність емісії комплексного іону  $CoPt^+$  залишається постійною за всією товщиною нанорозмірної композиції. Наступне підвищення температури відпалу до 550 °C вже не обумовлює значних змін у перерозподілі хімічних елементів, що свідчить про стабільність сформованої структури (рис. 3.2, ж).

Обробка за температур 500 °C – 550 °C приводить до зникнення на відповідних дифрактограмах дифракційних максимумів, що відповідають вихідним металам – Pt і Co, а також до збільшення інтенсивності рефлексу  $A1-CoPt(111)$ . Також після термічної обробки за температури 550 °C зникає дифракційний максимум від фази  $L1_2-Co_3Pt$  (рис. 3.3 є, ж). Ці результати структурного аналізу добре узгоджуються з даними пошарового хімічного аналізу і свідчать про однорідний розподіл Pt і Co за товщиною нанорозмірної плівкової композиції після термічної обробки зі вказаними параметрами.

Також варто зазначити, що дослідження методами МСВІ та РСФА не виявили ознак дифузії між адгезійним шаром Ta та іншими металевими

компонентами плівкової композиції незалежно від параметрів термічної обробки.

Незважаючи на те, що результати пошарового хімічного аналізу вказують на однорідний розподіл Pt та Co за товщиною плівкової композиції після відпалу за температури 550 °C упродовж 30 хвилин (рис. 3.2, ж), мапа розподілу хімічного складу, отримана методом енерго-дисперсійного рентгеноспектрального аналізу (рис. 3.1, г), свідчить про більш складну структуру плівкового матеріалу після зазначеного режиму обробки. Хоча помітними є області однорідного перемішування матеріалів вихідних шарів – Co та Pt, також спостерігаються області з підвищеною концентрацією Pt або Co. Формування таких областей хімічної неоднорідності може бути викликане різною дифузійною спроможністю границь зерен. Завдяки різним кутам орієнтації певна частка границь зерен може бути насичена дифузантом вже навіть на початкових етапах розвитку дифузійних процесів. Проте рух дифузанта іншими границями зерен може бути відносно сповільненим. Таким чином, формування неупорядкованої фази Al-CoPt відбувається інтенсивніше поблизу границь зерен, процес дифузії якими відбувався порівняно швидше. Різниця між результатами досліджень методами МСВІ і ТЕМ викликана тим, що метод МСВІ забезпечує отримання інформації про розподіл елементів зі значної площі досліджуваного зразка. В свою чергу, ТЕМ-зображення та відповідні мапи розподілу хімічного складу надають додаткову інформацію про локальні особливості структури на рівні окремих зерен.

### **3.1.2 Вплив температури відпалу на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt**

Польові залежності намагніченості плівкових композицій Pt/Co/Ta, отримані методом вібраційної магнітометрії, наведено на рис. 3.4. Плівкові зразки досліджувалися за кімнатної температури у зовнішньому полі напруженості до 1000 Е, прикладеному вздовж площини і перпендикулярно

площині поверхні плівкового матеріалу. Величина виміряного магнітного моменту нормувалася на площу зразків.

Можна бачити, що підвищення температури обробки має більш виражений вплив на магнітний момент, виміряний у полі, прикладеному паралельно площині плівки, порівняно з перпендикулярним напрямком.

Аналіз форми польових залежностей намагніченості дозволяє стверджувати, що відпал за температур 200 °С – 300 °С не призводить до помітної зміни магнітних властивостей порівняно з плівковим зразком у вихідному стані – матеріал характеризується малою коерцитивною силою і демонструє магнітне насичення в полях величиною до 100 Е (рис. 3.4, а – в).

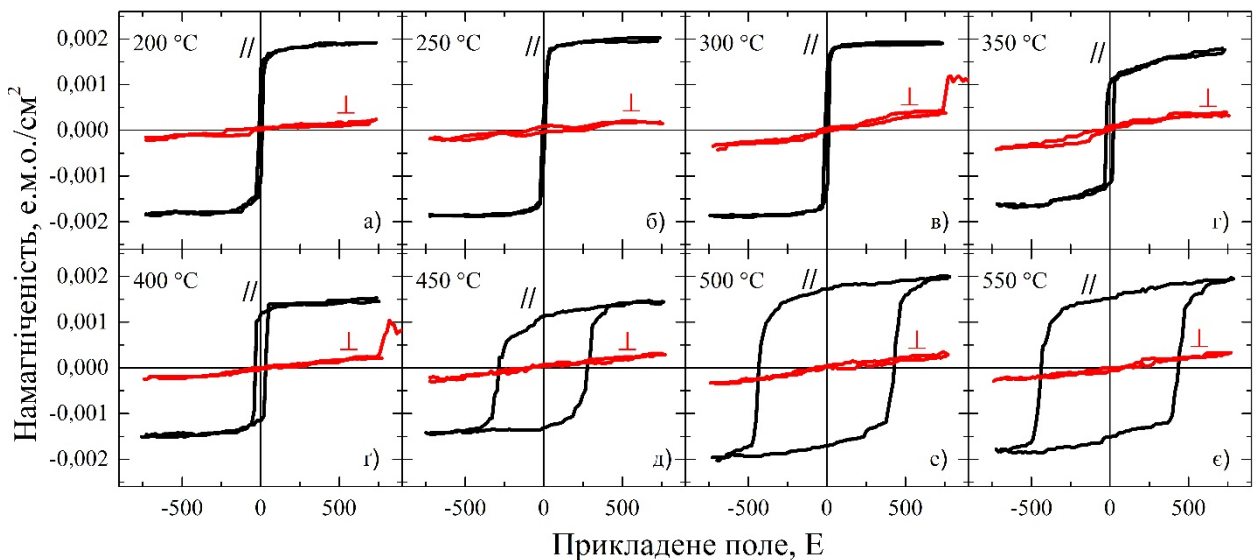


Рисунок 3.4 – Польові залежності намагніченості плівкових композицій

Pt(13 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) у вихідному стані та після відпалу за температур 200 °С – 550 °С упродовж 30 хв

Підвищення температури відпалу до 350 °С призводить до зменшення намагніченості насичення, виміряної в полі, прикладеному паралельно площині плівкової композиції (рис. 3.4, г). Для зразків, відпалених за температур 400 °С – 450 °С, спостерігається зменшення намагніченості насичення приблизно на 25 % (рис. 3.4, г, д та рис. 3.5, б). Така поведінка може бути пов'язана зі зменшенням кількості вільного феромагнітного Со внаслідок

його дифузії до шару Pt. Крім того, обробка зразків за температур, вищих 350 °С, призводить до помітної зміни форми польової залежності намагніченості. Значне підвищення коерцитивної сили після термічної обробки за температури 450 °С свідчить про утворення за рахунок дифузійного перемішування атомів шарів фази, що характеризується значною магнітно-кристалічною анізотропією. Польові залежності намагніченості плівкових зразків, відпалених за температур 500 °С – 550 °С, є подібними, що вказує на те, що температур відпалу ~500 °С є достатньо для завершення процесу модифікації структури вихідної двошарової плівкової композиції Pt/Co до однорідного плівкового матеріалу. Намагніченість насичення зразків, оброблених за цих температур, зростає до значень, близьких до того, що характерно для вихідного стану (рис. 3.5, б). Підвищення коерцитивної сили безпосередньо пов'язане з ближнім впорядкуванням кристалічної будови плівкового сплаву Co-Pt. Відомо, що сплави системи Co-Pt виявляють тенденцію до досягнення високих значень параметру ближнього порядку за вмісту Co, близького до 60 % [47]. Поступове зростання параметра ближнього порядку зі збільшенням температури відпалу обумовлює збільшення коерцитивної сили неупорядкованого сплаву CoPt [48].

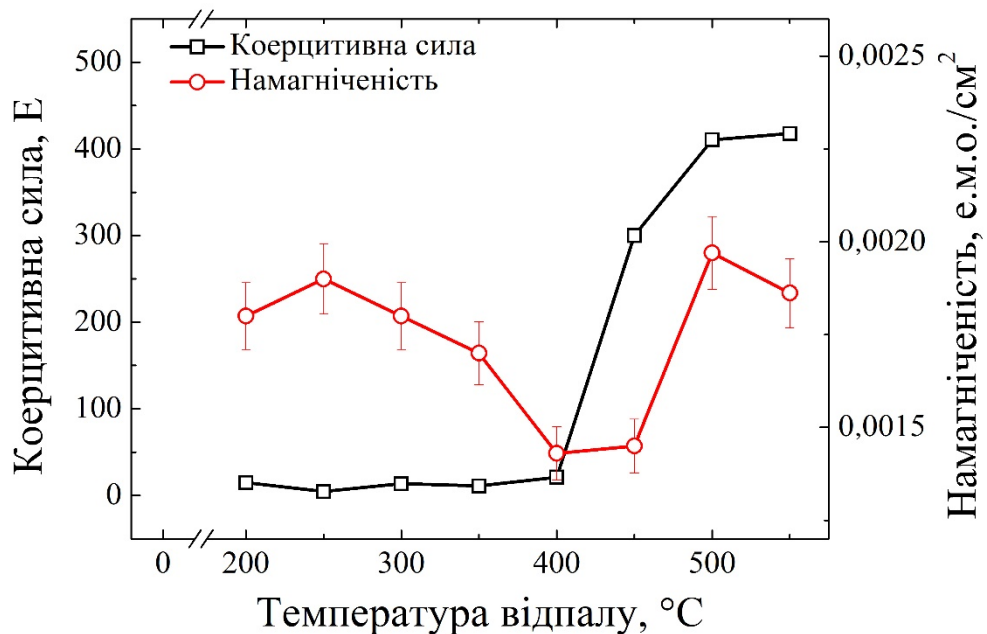


Рисунок 3.5 – Залежність коерцитивної сили та намагніченості насичення плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) від температури відпалу

Така поведінка феромагнітного матеріалу пов'язана з тим, що формування областей ближнього хімічного порядку створює перешкоди для руху доменних стінок у матеріалі і, як наслідок, призводить до збільшення коерцитивної сили.

Величина коерцитивної сили, виміряна в полі, прикладеному в площині плівкових зразків, відпалених за температур 500 °С і 550 °С, становить ~450 Е (рис. 3.5, б). Крім того, значення залишкової намагніченості цих зразків становлять близько 85 % від їх намагніченості насичення. Таке значення залишкової намагніченості, а також форма відповідних польових залежностей намагніченості узгоджуються з модельними розрахунками магнітної поведінки полікристалів, що мають гранецентровану кубічну ґратку з кубічною магнітною анізотропією [49, 50].

### **3.2 Вплив тривалості термічної обробки на формування структурно-фазових станів та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt**

Дослідження впливу тривалості термічної обробки на закономірності формування структурно-фазових станів та магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co/Ta, результати якого викладені в цьому підрозділі, проведене для відпалу за температур 450 °С та 550 °С упродовж 60 хв, 120 хв, 240 хв та 480 хв.

Результати, отримані методом РСФА для плівкових композицій, відпалених за температури 450 °С з різною тривалістю, узагальнено на рис. 3.6. Збільшення тривалості відпалу не призводить до помітних змін фазового складу: у всіх випадках присутні дифракційні максимуми від вихідних металів (Pt і Co), а також від фаз  $A1\text{-CoPt}$  і  $L1_2\text{-Co}_3\text{Pt}$ . Таким чином, можна зробити висновок, що збільшення тривалості термічної обробки за температури 450 °С не створює умов, достатніх для модифікації структурно-фазового стану досліджуваного плівкового матеріалу.

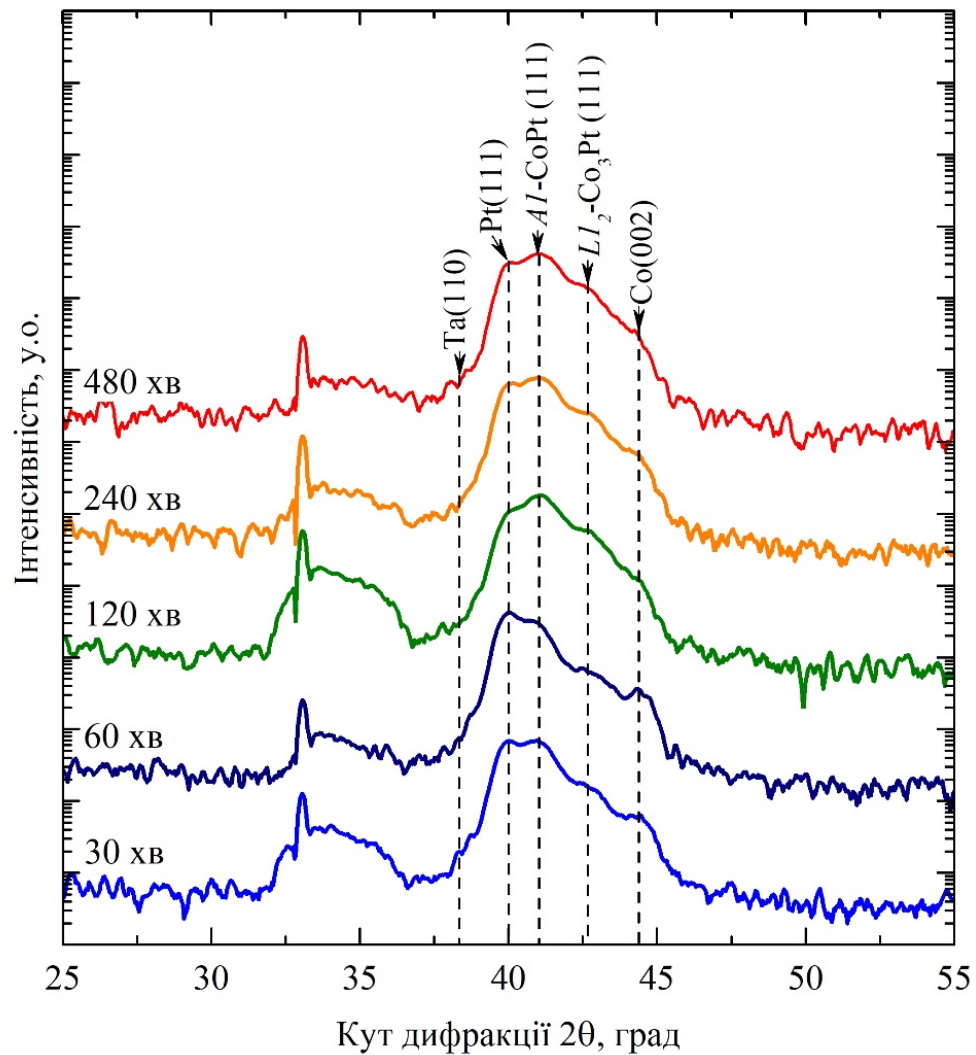


Рисунок 3.6 – Дифрактограми плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) після відпалу за температури 450 °C з різною тривалістю

Термічна обробка з різною тривалістю за температури 550 °C призводить до формування однофазної структури, що підтверджується наявністю на відповідних дифрактограмах дифракційного максимуму (111) від фази Al-CoPt (рис. 3.7) та появою рефлексу Al-CoPt(200) після термічної обробки упродовж 240 хв та 480 хв. Спостерігається помітний зсув положення дифракційного максимуму (111) Al-CoPt у бік більших кутів дифракції після відпалу упродовж 240 хв порівняно з обробкою тривалістю 30 хв (рис. 3.8). Проте наступне збільшення тривалості обробки до 480 хв не призводить до подальшого зміщення цього максимуму.

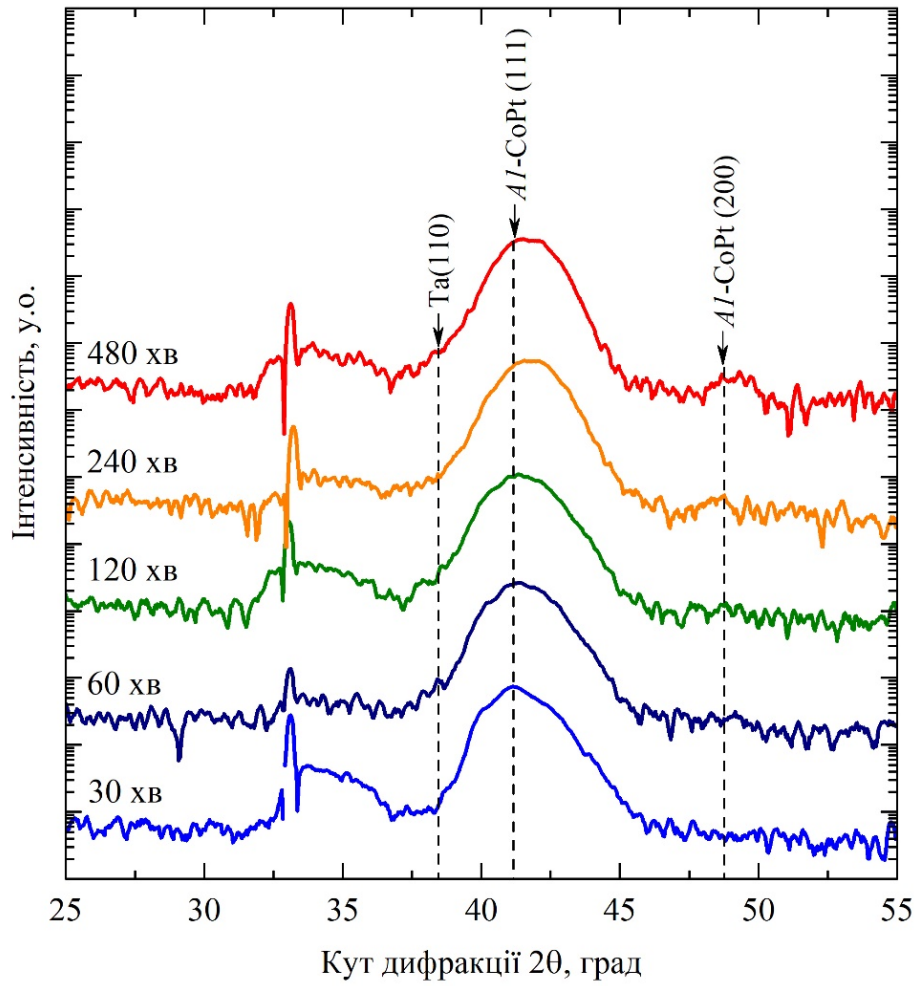


Рисунок 3.7 – Дифрактограми плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) після відпалу за температури 550 °C з різною тривалістю

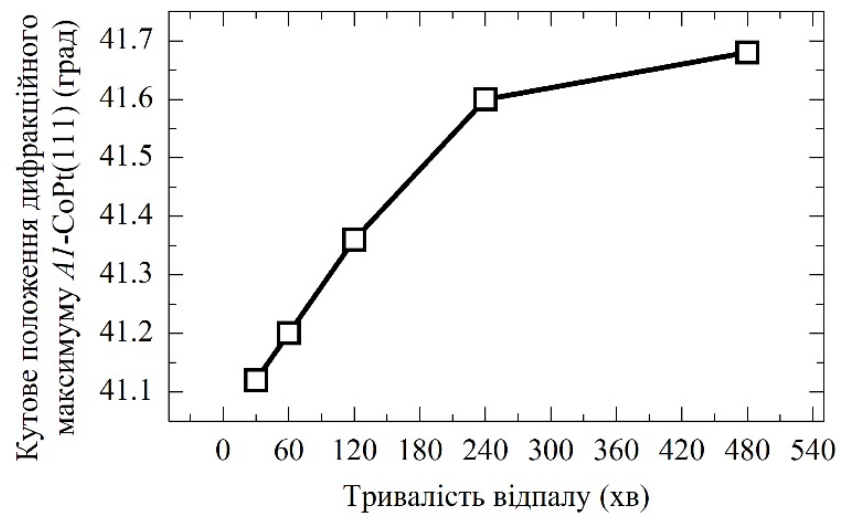


Рисунок 3.8 – Залежність кутового положення дифракційного максимуму Al-CoPt(111) від тривалості відпалу за температури 550 °C



Розподіл хімічних елементів за товщиною плівкових композицій, підданих термічному впливу за температур 450 °С та 550 °С з різною тривалістю, представлено на рис. 3.9 та 3.10, відповідно.

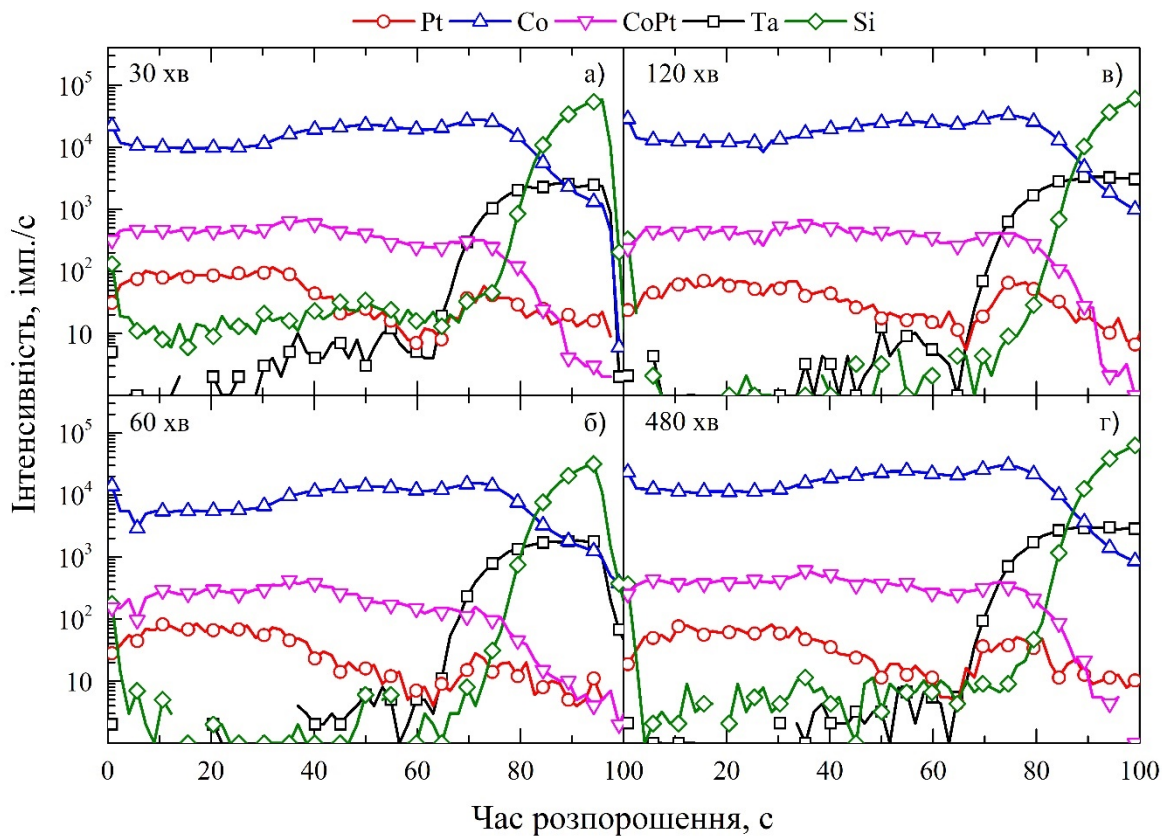


Рисунок 3.9 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) після відпалу за температури 450 °С упродовж 30 хв – 480 хв

Результати, отримані для випадку відпалу за температури 450 °С з різною тривалістю, свідчать про нерівномірний розподіл Co та Pt за товщиною, що добре узгоджується з результатами структурно-фазового аналізу. Розподіл хімічних елементів в плівкових композиціях, оброблених за температури 550 °С, вказує на гомогенізацію хімічного складу плівкового матеріалу, при тому збільшення тривалості відпалу не приводить до суттєвих змін у розподілі хімічних елементів за товщиною. Також варто звернути увагу на те, що збільшення тривалості відпалу за температури 550 °С не призводить

до значної зміни магнітних властивостей досліджуваних плівкових зразків (рис. 3.11).

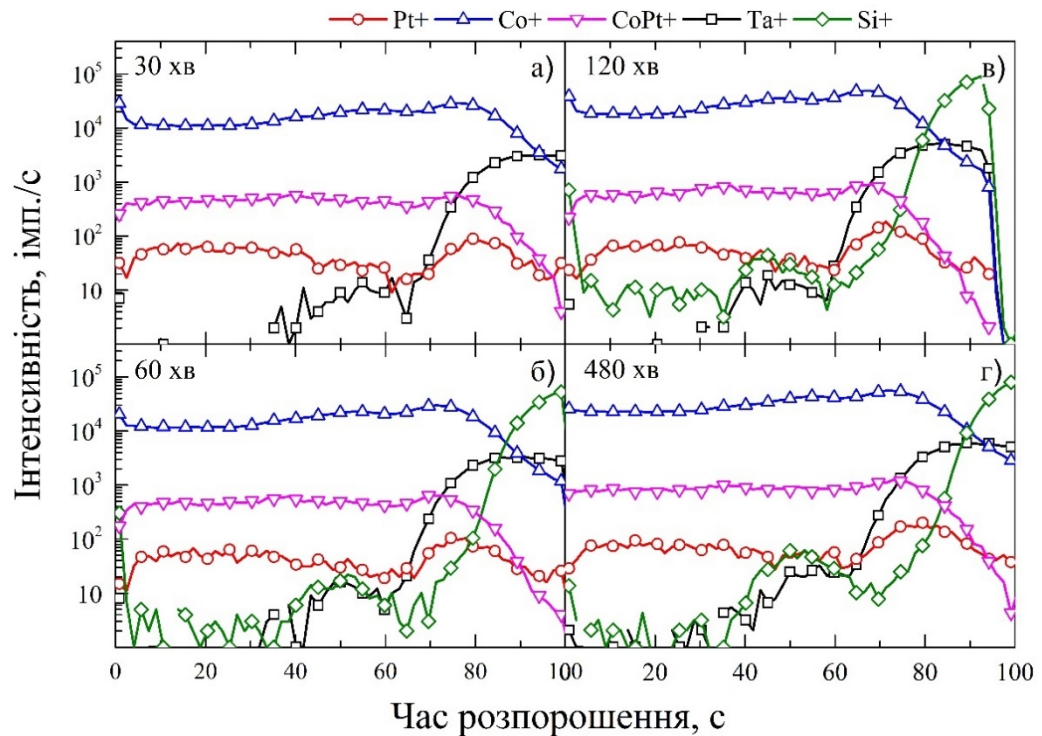


Рисунок 3.10 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) після відпалу за температури 550 °C упродовж 30 хв – 480 хв

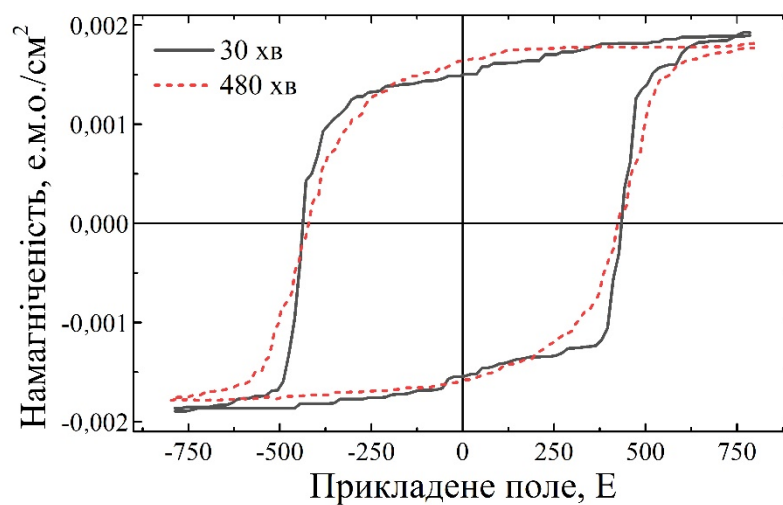


Рисунок 3.11 – Польові залежності намагніченості плівкової композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) після відпалу за температури 550 °C упродовж 30 хв і 480 хв

Після відпалу за температури 550 °C упродовж 30 хв та 480 хв плівкові композиції Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) характеризуються майже однаковими коерцитивною силою та намагніченістю насичення, що добре узгоджується з результатами, отриманими методами МСВІ та РСФА.

### **3.3 Вплив порядку осадження шарів на процеси дифузії, термічно-індуковані структурно-фазові зміни і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co**

У даному підрозділі представлено результати дослідження розвитку процесів дифузії, закономірностей формування структурно-фазових станів та зміни магнітних властивостей плівкових композицій на основі Co-Pt в залежності від послідовності осадження нанорозмірних шарів відносно підкладки.

Для даного дослідження методом магнетронного розпорошення на підкладці термічно-окисненого монокристалічного Si(100) осаджено нанорозмірні плівкові композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Co(10 нм).

На відміну від результатів, представлених в підрозділі 3.1, в даних композиціях відсутній додатковий адгезійний шар, що дозволило більш достовірно оцінити вплив саме інверсії шарів.

#### **3.3.1 Вплив порядку осадження шарів на термічно-індуковані структурно-фазові зміни в нанорозмірних плівкових композиціях Co/Pt та Pt/Co**

Результати дослідження плівкових композицій методом РСФА у вихідному стані та після відпалу за температур 150 °C – 550 °C упродовж 30 хв наведено на рис. 3.12. Дифрактограми плівкових композицій після осадження характеризуються наявністю дифракційного максимуму з кутовим положенням  $2\Theta \approx 39,8^\circ$ , що відповідає Pt (111). Варто зазначити, що ширина

даного дифракційного рефлексу має залежність від положення шару Pt в складі плівкової композиції (рис. 3.12).

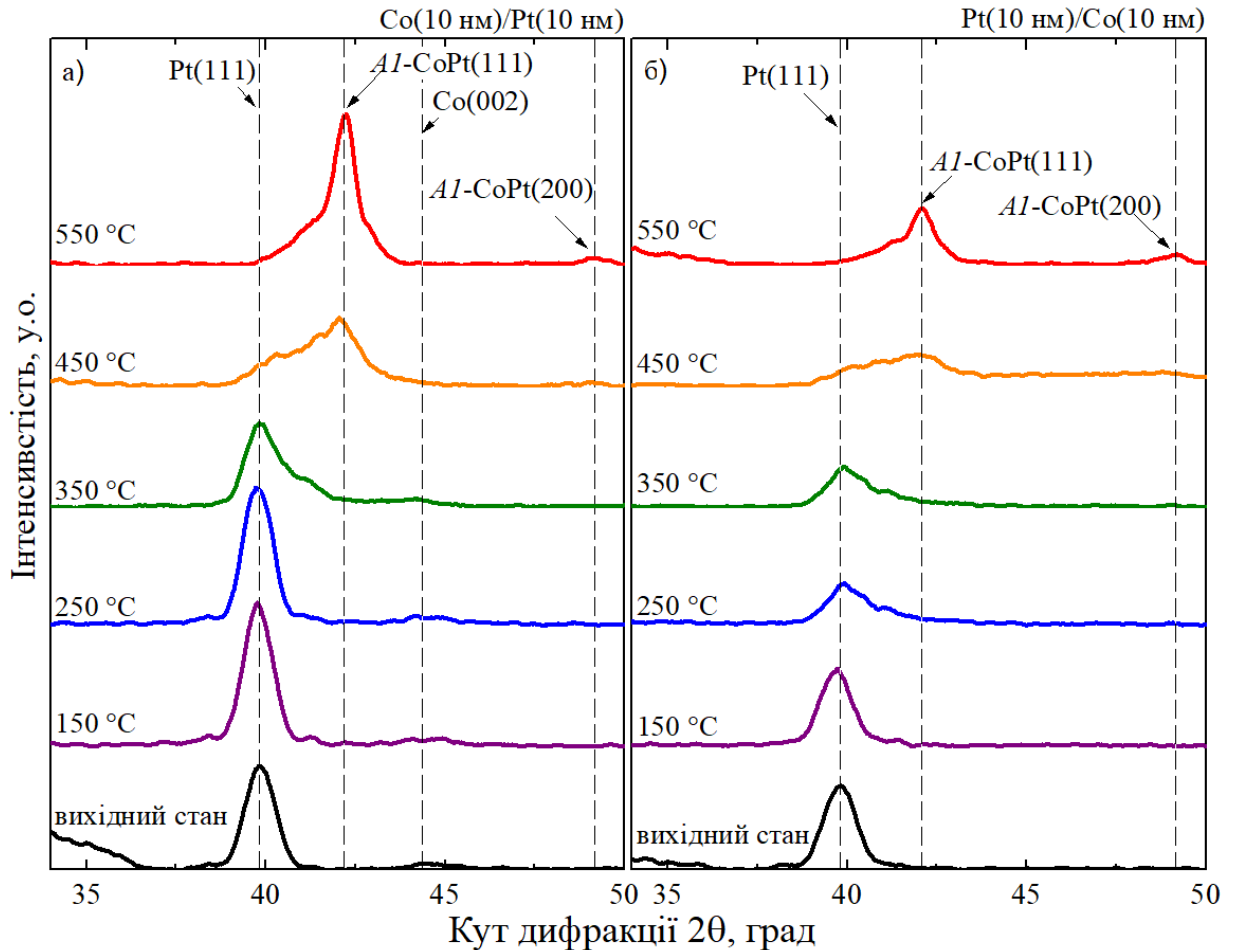


Рисунок 3.12 – Дифрактограми плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) (а), Pt(10 нм)/Co(10 нм) (б) у вихідному стані та після відпалу за температур 150 °C – 550 °C упродовж 30 хв

Для оцінки розміру областей когерентного розсіювання шарів Pt плівкових зразків у вихідному стані після осадження використано рівняння Шеррера. Результати розрахунків вказують на те, що розмір ОКР шару Pt є більшим для випадку плівкової композиції з верхнім шаром Co (11,8 нм  $\pm$  0,7 нм для Co/Pt) порівняно з композицією із зворотнім порядком нанесення шарів (9,9 нм  $\pm$  0,7 нм для Pt/Co).

Різниця у розмірі ОКР (зерен) пов'язана з механічними напруженнями, що виникають під час осадження через невідповідність коефіцієнтів термічного розширення підкладки та металевго шару, який безпосередню з нею контактує. Ці напруження є більшими для випадку контакту шару Со та підкладки, оскільки він забезпечує більшу різницю коефіцієнтів термічного розширення порівняно з Pt (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Температури плавлення та коефіцієнти лінійного теплового розширення SiO<sub>2</sub>, Si, Со, Pt [51, 52]

Матеріал	Температура плавлення, °C	Коефіцієнт теплового розширення, 1/°C
SiO <sub>2</sub>	1710	$0,5 \times 10^6$
Si	1414	$2,6 \times 10^6$
Со	1495	$13,0 \times 10^6$
Pt	1768	$8,8 \times 10^6$

Також варто зазначити, що на дифрактограмі плівкової композиції Со/Pt (рис. 3.12, а), в якій Со є верхнім шаром, спостерігається слабкий за інтенсивністю дифракційний максимум на куті  $2\Theta \approx 44,5^\circ$ , який можна інтерпретувати, як рефлекс (002) від Со з гексагональною щільнопакованою ґраткою.

Незначну інтенсивність дифракційного максимуму від Со на дифрактограмі плівкової композиції з верхнім шаром Со та його відсутність на дифрактограмі плівкової композиції з верхнім шаром Pt (рис. 3.12, б) можна пояснити малим розміром зерен Со, що знаходиться на межі чутливості експериментального обладнання, для випадку, коли шар Со осаджено безпосередньо на підкладку.

Термічна обробка плівкових композицій Со/Pt за температур 150 °C – 250 °C упродовж 30 хв не призводить до помітних змін фазового складу. Навпроти, на дифрактограмах плівкових композицій Pt/Со, термічно

оброблених за аналогічних параметрів, спостерігається зменшення інтенсивності дифракційного максимуму Pt(111).

Термічна обробка за температури 350 °C призводить до зменшення інтенсивності дифракційного максимуму Pt(111), що супроводжується збільшенням його ширини для обох типів досліджених плівкових композицій. Втім варто зазначити, що для випадку плівкової композиції Pt/Co зниження інтенсивності є незначним, а вигляд відповідної дифрактограми є подібним до тієї, що отримано після відпалу за температури 250 °C. Розширення дифракційного максимуму Pt(111) (поява плеча) пояснюється ініціалізацією процесів дифузії Co до шару Pt та утворенням твердого розчину Co-Pt. Зі збільшенням вмісту Co у сформованому твердому розчині дифракційний максимум Pt(111) зміщується в бік більших кутів дифракції.

Підвищення температури відпалу до 450 °C призводить до значних змін структурно-фазового складу плівкових композицій Co/Pt і Pt/Co. Зокрема, спостерігається подальше зниження інтенсивності дифракційного максимуму Pt(111), а також поява нового максимуму з кутовим положенням  $2\Theta \approx 42^\circ$ , що свідчить про утворення неупорядкованої фази Al-CoPt.

Оскільки дифракційні максимуми Pt(111) та Al-CoPt(111) на дифрактограмах плівкових композицій Co/Pt і Pt/Co після термічної обробки за температур 350 °C і 450 °C мають вигляд суцільної широкої області, можна передбачити, що дана область утворюється внаслідок накладання цих рефлексів, для підтвердження чого застосовано аналіз даної області дифрактограми з використанням апроксимації її профілю методом Фойгта (рис. 3.13).

Підвищення температури відпалу до 550 °C супроводжується подальшим збільшенням інтенсивності дифракційного максимуму Al-CoPt(111), що вказує на збільшення кількості цієї фази в структурі плівкових композицій Co/Pt і Pt/Co. Однак, незважаючи на те, що переважною орієнтацією зерен фази Al-CoPt у всіх досліджених плівкових композиціях є напрямом (111), після відпалу за температури 550 °C на відповідних

дифрактограмах для обох досліджених типів плівкових композицій спостерігається поява дифракційного максимуму  $Al-CoPt(200)$ .

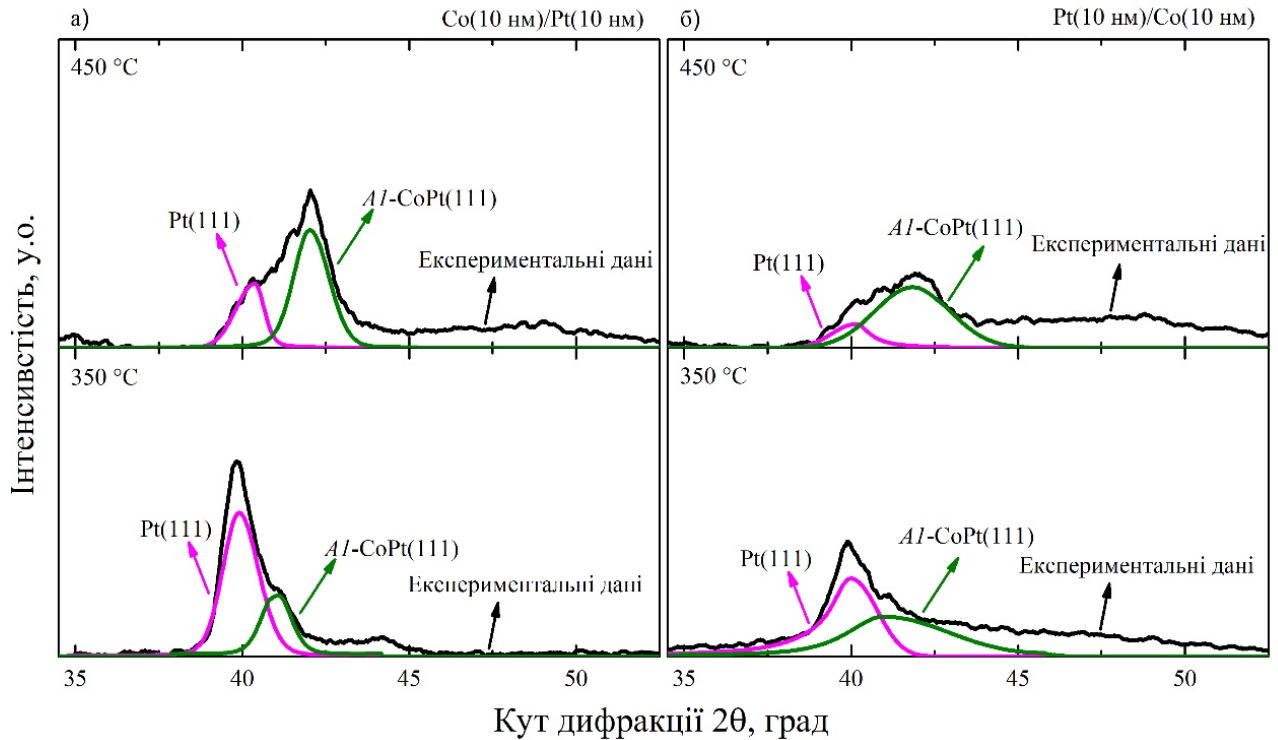


Рисунок 3.13 – Дифрактограми плівкових композицій  $Co(10\text{ нм})/Pt(10\text{ нм})$  (а),  $Pt(10\text{ нм})/Co(10\text{ нм})$  (б) після відпалу за температур 350 °C та 450 °C упродовж 30 хв та результати уточненого аналізу з використанням апроксимації профілю методом Фойгта

Інтенсивність рефлексу  $Pt(111)$  на дифрактограмах плівкових композицій  $Co/Pt$  і  $Pt/Co$  знижується майже до рівня фону, що свідчить про відсутність залишкової  $Pt$  в плівкових композиціях після цього режиму термічної обробки. На основі результатів рентгеноструктурного фазового аналізу розраховано параметри кристалічних ґраток фаз, сформованих в досліджуваних плівкових композиціях в результаті термічної обробки за різних параметрів. Результати цих розрахунків узагальнено в табл. 3.2.

Дослідження методом СТЕМ та енерго-дисперсійного рентгеноспектрального аналізу плівкових композицій у вихідному стані,

результати яких наведено на рис. 3.14, підтверджують шарувату структуру – спостерігаються чіткі межі поділу між шарами Co та Pt.

Таблиця 3.2 – Параметри ґратки фаз Co, Pt та Al-CoPt плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані та після відпалу за різних температур

$T, ^\circ\text{C}$	Co/Pt				Pt/Co			
	Параметр ґратки, Å				Параметр ґратки, Å			
	$a$	$c$	$a, b, c$	$a, b, c$	$a, b$	$c$	$a, b, c$	$a, b, c$
	Co	Pt	Al-CoPt	Co	Pt	Al-CoPt	Co	Al-CoPt
вихідний стан	2,4	4,3	3,92	–	–	–	3,92	–
150	2,7	4,2	3,8	–	–	–	3,93	–
250	2,4	4,1	3,96	–	–	–	3,9	–
350	2,5	3,8	3,9	3,8	–	–	3,89	3,79
450	–	–	3,76	3,68	–	–	3,9	3,74
550	–	–	–	3,71	–	–	–	3,71

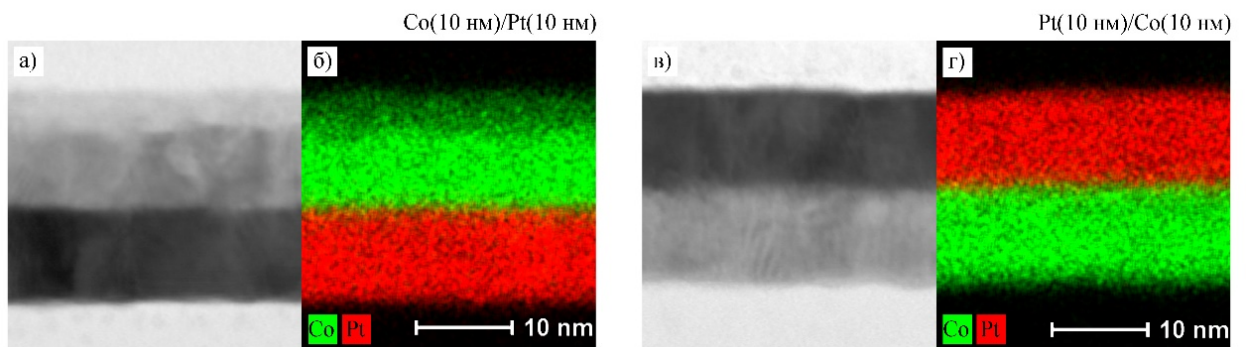


Рисунок 3.14 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) (а, б), Pt(10 нм)/Co(10 нм) (в, г) у вихідному стані після осадження



Розподіл хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) після осадження та термічного впливу за різних параметрів, отриманий методом МСВІ, представлено на рис. 3.15.

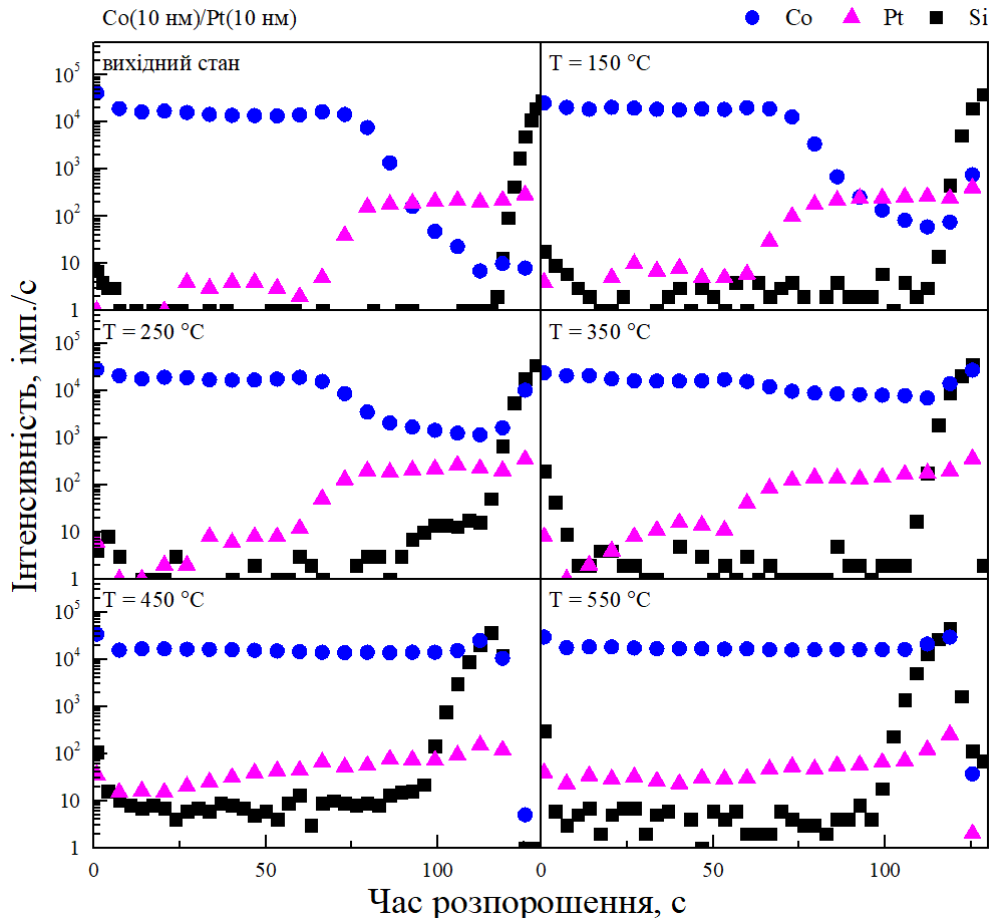


Рисунок 3.15 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 150 °C – 550 °C упродовж 30 хв

Розподіл хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(10 нм)/Co(10 нм) після осадження та термічного впливу за різних параметрів, отриманий методом МСВІ, представлено на 3.16.

Аналіз отриманих профілів розподілу хімічних елементів вказує на те, що існують відносно чіткі межі поділу між вихідними шарами осаджених тонкоплівкових зразків (рис. 3.15 та 3.16), що узгоджується з результатами, отриманими методами РСФА та ТЕМ (рис. 3.12 та рис. 3.14).

Термічна обробка за температури 150 °С не призводить до значних змін перерозподілу хімічного складу за товщиною досліджуваних плівкових композицій (рис. 3.15 та 3.16).

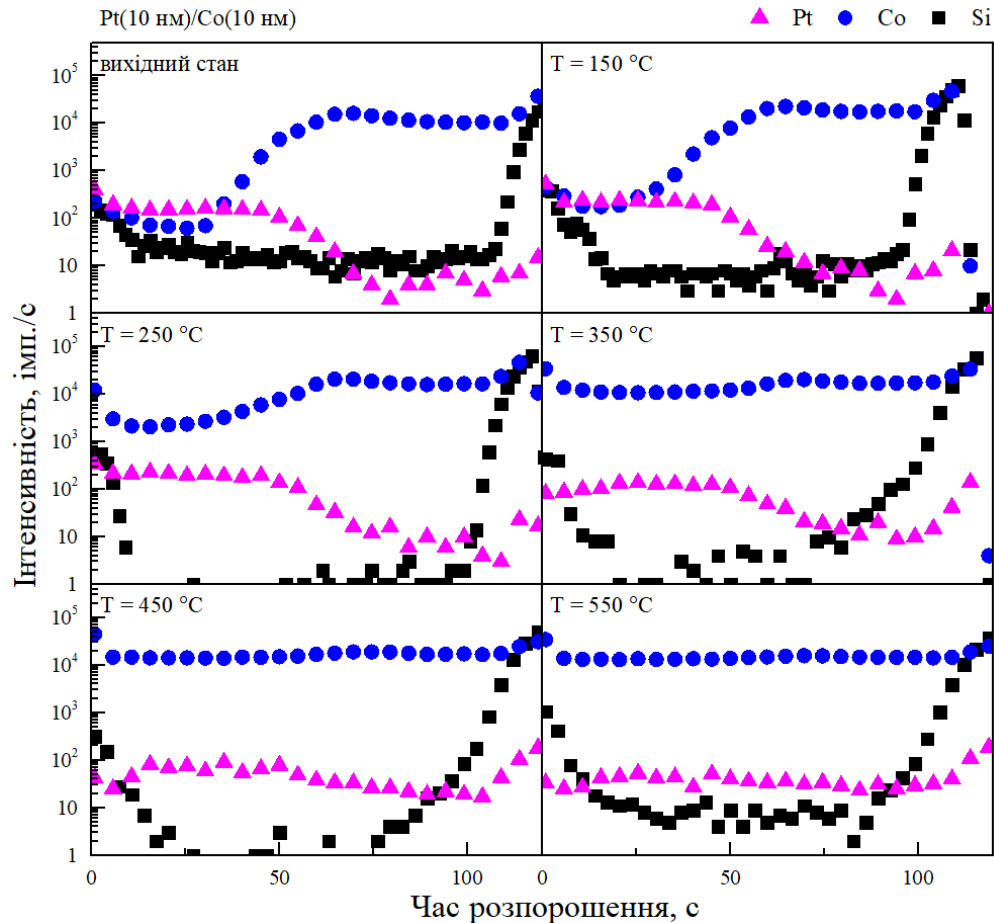


Рисунок 3.16 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 150 °С – 550 °С упродовж 30 хв

Втім, після обробки за температури 250 °С спостерігаються ознаки дифузії Co до шару Pt. З аналізу спектрів МСВІ можна зробити висновок, що за відносно низьких температур обробки (250 °С – 350 °С) в кожному дослідженому плівковому зразку дифузія Co до шару Pt відбувається швидше, ніж перенесення Pt до шару Co. Це спостереження добре узгоджується з різницею температур плавлення цих металів – більш легкоплавкий елемент дифундує швидше [53].

Подальше послідовне підвищення температури термічної обробки до 450 °C та 550 °C приводить до формування області однорідного розподілу Pt і Co за товщиною досліджуваних плівкових композицій (рис. 3.15 та 3.16), причому з підвищенням температури спостерігається збільшення однорідності цього розподілу.

На додаток до досліджених розподілів безпосередньо Pt та Co, метод МСВІ дозволяє відслідковувати емісію комплексного іона  $\text{CoPt}^+$ . Оскільки сигнал від цього комплексного іону фіксується лише у разі розпорошення області, що містить як Pt, так і Co, розподіл інтенсивності його емісії за товщиною плівкових композицій є зручним інструментом для аналізу процесу гомогенізації шарів Pt та Co.

На рис. 3.17 представлено розподіл інтенсивності емісії комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  за товщиною досліджуваних плівкових композицій у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 150 °C – 550 °C. Варто звернути увагу на те, що термічна обробка за температур 150 °C – 350 °C обумовлює більш рівномірний розподіл інтенсивності емісії комплексного іона за товщиною для випадку плівкових композицій із нижнім шаром Co (рис. 3.17).

Таким чином, можна зробити висновок про яскраво виражений вплив порядку магнетронного осадження шарів відносно підкладки на швидкість розвитку дифузійних процесів за термічного впливу до певної критичної температури: до температури 450 °C масоперенос відбувається переважно границями зерен, а починаючи з 450 °C домінує механізм об'ємної дифузії. Швидша гомогенізація плівкових композицій Pt/Co за відносно низьких температур обробки може бути пов'язана з меншим розміром зерен Pt порівняно з композицією із зворотнім порядком осадження шарів. Менші розміри зерен обумовлюють більшу протяжність мережі їх границь, створюючи умови для швидшого переміщення дифузанта за умов домінуючого зернограничного механізму дифузії.

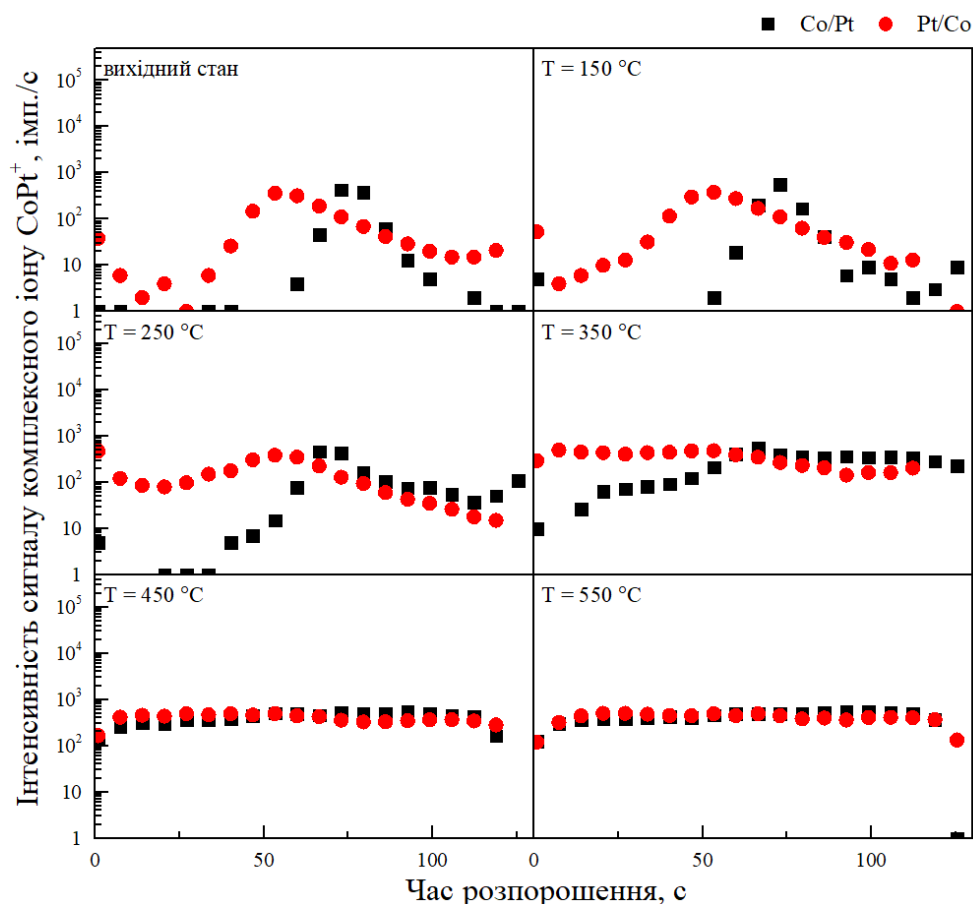


Рисунок 3.17 – Профілі розподілу інтенсивності емісії комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  за товщиною плівкових композицій  $\text{Co}(10 \text{ нм})/\text{Pt}(10 \text{ нм})$  та  $\text{Pt}(10 \text{ нм})/\text{Co}(10 \text{ нм})$  у вихідному стані та після термічної обробки в температурному інтервалі  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 550 \text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 30 хв

### 3.3.2 Оцінка впливу порядку осадження шарів на швидкість дифузії в нанорозмірних плівкових композиціях на основі $\text{Co}/\text{Pt}$

Для оцінки швидкості розвитку дифузійних процесів в досліджуваних плівкових композиціях розраховано ефективні коефіцієнти дифузії, які враховують дифузію атомів Pt (Co) до шару Co (Pt) як межею поділу між шарами, так і за зернограничним механізмом. Кількісна оцінка швидкості дифузії проводилася для плівкових композицій, термічно-оброблених за температур в інтервалі  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Слід зазначити, що оцінка коефіцієнтів дифузії для плівкових зразків, відпалених за температур  $>350 \text{ }^\circ\text{C}$ , стає ускладненою через реакційний характер масопереносу.

Рівняння, що використовувалося для оцінки ефективних коефіцієнтів дифузії [54]:

$$D_{eff} = D + \left(\frac{f\delta}{l}\right) D_{GB}, \quad (3.1)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії межею поділу;

$D_{GB}$  – коефіцієнт зернограничної дифузії;

$f$  – параметр, що враховує форму зерна, який дорівнює 1 для паралельних стовпчастих зерен (типова структура тонких плівок, отриманих методом магнетронного осадження [55]);

$l$  – середній розмір зерна.

Оцінку параметрів дифузії межею поділу між шарами здійснено з використанням методу Холла-Морабіто на основні результатів пошарового хімічного аналізу методом МСВІ [56] з використанням наступного рівняння:

$$D = \frac{\left(\frac{G_0}{G_t}\right)^2 - 1}{4\pi G_0^2 t}, \quad (3.2)$$

де  $t$  – тривалість відпалу;

$G_0$  і  $G_t$  – градієнти концентрації, отримані з пошарових розподілів хімічного складу плівкових композицій у вихідному стані після осадження і термічного впливу, відповідно.

Градієнти концентрації, що враховуються у рівнянні (3.2), визначено графічно шляхом аналізу уширення концентраційних профілів. Розраховані коефіцієнти дифузії межею міжшарового поділу плівкових композицій наведено в табл. 3.3.

Для оцінки коефіцієнтів зернограничної дифузії застосовано підхід Фішера-Віппла [57, 58]. Для даних розрахунків приймається, що інтенсивність емісії вторинних іонів пропорційна концентрації елементу, а тривалість іонного травлення – відставні від поверхні. Згідно з моделлю Фішера-Віппла, потрібний добуток коефіцієнта зернограничної дифузії  $D_{GB}$ , ширини межі зерна  $\delta$  і коефіцієнта сегрегації  $K$  можна визначити як:

$$K\delta D_{GB} = 0,61 \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \sqrt{\frac{4D}{t}}, \quad (3.3)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії, визначений методом Холла-Морабіто (табл. 3.3).

Коефіцієнт сегрегації прийнятий рівним 1, припускаючи відсутність формування сегрегаційних прошарків в границях зерен.

Розраховані з використанням цього рівняння коефіцієнти зернограничної дифузії атомів Co і Pt наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.3 – Коефіцієнти дифузії атомів Co та Pt у плівкових композиціях Pt(10 нм)/Co(10 нм) і Co(10 нм)/Pt(10 нм), розраховані методом Холла-Морабіто, в залежності від температури відпалу

Коефіцієнт дифузії Co в Pt		
$T, ^\circ\text{C}$	$D^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$1,95 \times 10^{-17}$	$8,34 \times 10^{-18}$
250	$5,10 \times 10^{-17}$	$5,72 \times 10^{-17}$
350	$4,34 \times 10^{-16}$	$1,62 \times 10^{-16}$
Коефіцієнт дифузії Pt в Co		
$T, ^\circ\text{C}$	$D^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$2,05 \times 10^{-17}$	$2,07 \times 10^{-17}$
250	$4,33 \times 10^{-17}$	$6,90 \times 10^{-17}$
350	$2,22 \times 10^{-16}$	$2,59 \times 10^{-16}$

Розраховані коефіцієнти дифузії межею поділу та границями зерен дозволяють оцінити ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{eff}$  (рівняння (3.1)), який забезпечує отримання узагальненої інформації щодо швидкості розвитку дифузійних процесів. Обчислені ефективні коефіцієнти дифузії атомів Co і Pt наведено в табл. 3.5. Розраховані значення  $D_{eff}$  знаходяться в діапазоні  $10^{-16} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  для температур  $150 ^\circ\text{C} - 350 ^\circ\text{C}$ , що є характерними значеннями для низькотемпературної дифузії в тонких плівках.

Таблиця 3.4 – Коефіцієнти зернограничної дифузії атомів Со та Рт у плівкових композиціях Pt(10 нм)/Со(10 нм) і Со(10 нм)/Pt(10 нм), розраховані методом Фішера-Віппла, в залежності від температури відпалу

Зернограничний коефіцієнт дифузії Со в Рт		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$2,49 \times 10^{-16}$	$6,84 \times 10^{-15}$
250	$3,64 \times 10^{-15}$	$2,26 \times 10^{-14}$
350	$1,09 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-13}$
Зернограничний коефіцієнт дифузії Рт в Со		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$1,10 \times 10^{-14}$	$8,09 \times 10^{-15}$
250	$1,25 \times 10^{-14}$	$2,15 \times 10^{-14}$
350	$3,47 \times 10^{-14}$	$1,01 \times 10^{-13}$

Таблиця 3.5 – Ефективні коефіцієнти дифузії атомів Со та Рт у плівкових композиціях Pt(10 нм)/Со(10 нм) і Со(10 нм)/Pt(10 нм) в залежності від температури відпалу

Ефективний коефіцієнт дифузії Со в Рт		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$1,92 \times 10^{-15}$	$4,31 \times 10^{-14}$
250	$3,07 \times 10^{-14}$	$1,42 \times 10^{-13}$
350	$7,56 \times 10^{-13}$	$6,35 \times 10^{-13}$
Ефективний коефіцієнт дифузії Рт в Со		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Co/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Pt/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$8,02 \times 10^{-16}$	$7,1 \times 10^{-16}$
250	$8,4 \times 10^{-16}$	$1,9 \times 10^{-15}$
350	$2,94 \times 10^{-15}$	$8,88 \times 10^{-15}$

Можна побачити, що різниця температур плавлення Pt порівняно з Co близько 270 °C (табл. 3.2) добре узгоджується з різницею їхніх ефективних коефіцієнтів дифузії.

Швидкість дифузії у плівкових композиціях, термічно оброблених за температури 350 °C, майже однакова для обох досліджених плівкових композицій, що вказує на збільшення внеску об'ємного механізму до загального дифузійного потоку в процесі відпалу за даної температури.

Розраховані коефіцієнти дифузії межами поділу та границями зерен дають змогу оцінити внески відповідних механізмів масопереносу до загального дифузійного процесу в досліджуваних плівкових композиціях.

Зокрема, аналіз параметрів дифузії, наведених у табл. 3.3 (дифузія межею поділу між шарами) і табл. 3.4 (дифузія границями зерен), свідчить, що модель дифузії границями зерен більш адекватно описує експериментальні дані, отримані методом МСВІ для плівкових композицій, підданих відпалу за температур від 150 °C до 350 °C. Наприклад, коефіцієнти зернограничної дифузії свідчать про те, що дифузія Co розвивається швидше в плівкових композиціях із верхнім шаром Pt. Крім того, для більшості плівкових композицій коефіцієнти зернограничної дифузії корелюють з температурою плавлення відповідних матеріалів шарів. На відміну від цього, розрахунки за моделлю Холла-Морабіто забезпечують отримання співмірних коефіцієнтів дифузії атомів Co та Pt, що суперечить результатам аналізу профілів розподілу елементів, отриманих методом МСВІ. Крім того, ця модель не підтверджує швидшу дифузію в плівкових композиціях із нижнім шаром Co порівняно зі плівковими зразками з верхнім шаром Co, зафіксовану експериментально.



### 3.3.3 Вплив порядку осадження шарів на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co

Вплив інверсії шарів плівкових композицій та термічно-індукованих структурно-фазових перетворень на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій на основі Co/Pt досліджено методом вібраційної магнітометрії та феромагнітного резонансу.

Польові залежності намагніченості вимірювали за кімнатної температури в зовнішньому магнітному полі до 1000 Е, прикладеному паралельно і перпендикулярно до поверхні плівкового матеріалу. Як видно з рис. 3.18, плівкові композиції у вихідному стані після осадження характеризуються магнітно-м'якими властивостями, зумовленими наявністю у їх складі шару Со.

Термічна обробка за температур в інтервалі 150 °С – 250 °С не призводить до істотних змін коерцитивної сили (рис. 3.19, а), що узгоджується з результатами досліджень, наведених у підрозділі 3.2.1. Незважаючи на те, що подальше підвищення температури термічної обробки до 350 °С не призводить до помітних змін структурно-фазового стану плівкового матеріалу, після даного режиму обробки спостерігається суттєве збільшення коерцитивної сили та намагніченості насичення обох досліджених плівкових композицій (рис. 3.19, а, б).

Загалом прослідковується загальна тенденція до зростання коерцитивної сили з підвищенням температури відпалу. Максимальне значення досягнутої коерцитивної сили ~253 Е зафіксовано для плівкової композиції Co/Pt після відпалу за температури 450 °С.

Магнітна анізотропія в площині плівки, обумовлена анізотропією форми, характерна для усіх досліджених плівкових зразків.

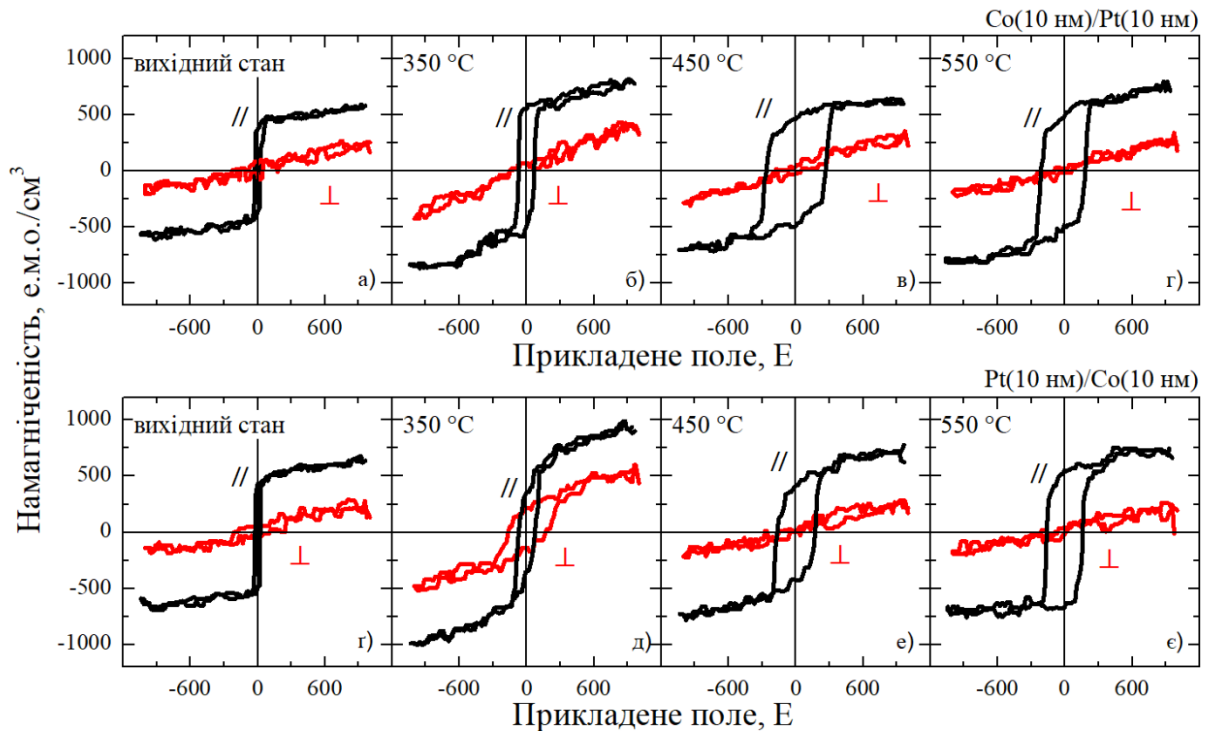


Рисунок 3.18 – Польові залежності намагніченості плівкових композицій Pt(10 нм)/Co(10 нм) і Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані та після термічної обробки за температур 350 °С – 550 °С упродовж 30 хв

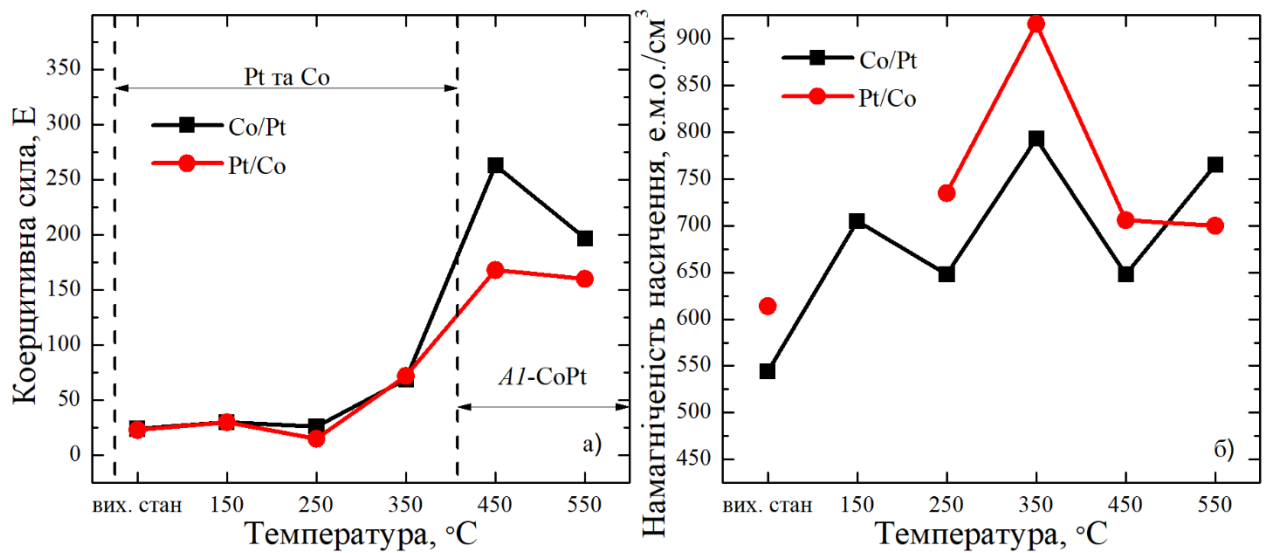


Рисунок 3.19 – Залежність коерцитивної сили (а) та намагніченості насичення (б) плівкових композицій Pt(10 нм)/Co(10 нм) і Co(10 нм)/Pt(10 нм) від температури термічної обробки

Формування неупорядкованої фази Al-CoPt внаслідок термічної обробки плівкових композицій Pt/Co призводить до підвищення намагніченості насичення, максимальне значення якої досягається для зразків, термічно оброблених за температури 350 °C.

Дослідження методом феромагнітного резонансу проводилося за кімнатної температури та різних напрямках зовнішнього магнітного поля відносно нормалі до площини плівкових зразків.

Для всіх зразків спостерігалися максимуми резонансних полів для того випадку, коли зовнішнє магнітне поле прикладалося перпендикулярно до площини плівкового матеріалу (0° і 180°, відповідно). Цей висновок узгоджується з результатами дослідження методом вібраційної магнітометрії, які вказують на те, що всі досліджені плівкові зразки характеризуються анізотропію магнітних властивостей у площині плівки і відповідним напрямком вісі легкого намагнічування.

Значення ефективної намагніченості, отримані з кутових залежностей резонансних полів для досліджуваних плівкових композицій, наведено на рис. 3.20 і описуються рівнянням:

$$4\pi M_{eff} = (N_{\perp} - N_{\parallel}) \bar{M}_S - H_{a\perp}, \quad (3.4)$$

де  $\bar{M}_S$  – середня намагніченість насичення магнітної фази;

$N_{\perp}$  та  $N_{\parallel}$  – перпендикулярні та паралельні до площини плівкового матеріалу фактори розмагнічування;

$H_{a\perp}$  – перпендикулярне поле анізотропії.

Для всіх досліджуваних плівкових композицій підвищення температури термічної обробки до 450 °C призводить до зменшення ефективної намагніченості, пов'язане як зі збільшенням об'єму плівкової композиції, зайнятого феромагнітною фазою, так і зі зменшенням коефіцієнта розмагнічування  $N_{\perp}$  для зразків з нерівномірним розподілом магнітних і немагнітних матеріалів.

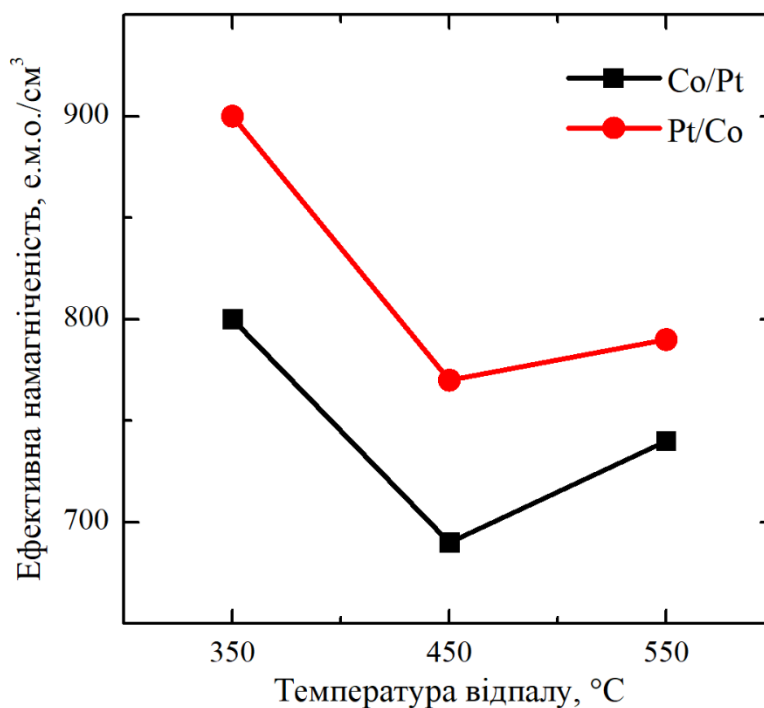


Рисунок 3.20 – Залежність ефективної намагніченості плівкових композицій Pt(10 нм)/Co(10 нм) і Co(10 нм)/Pt(10 нм) від температури термічної обробки

Для однорідної магнітної плівки коефіцієнт розмагнічування є близьким до  $4\pi$ , тоді як для плівки, що складається з елементів структури, які виявляють різні магнітні властивості, він стає меншим і залежить від розподілу та форми магнітних і немагнітних включень. Найбільш вираженого падіння фактору розмагнічування слід очікувати в плівкових композиціях, в яких дифузія відбувається переважно за зернограничним механізмом, так як об'ємна дифузія більшою мірою сприяє гомогенізації магнітних параметрів за об'ємом плівкової композиції. Для цього випадку коефіцієнт розмагнічування повинен наближатися до значення, характерного для суцільного матеріалу.

Для кожної дослідженої плівкової композиції зерногранична дифузія є домінуючим механізмом за температур обробки 150 °C – 350 °C. Додатковим підтвердженням цього висновку є різниця між намагніченістю насичення і ефективною намагніченістю, яка спостерігається для зразків, термічно оброблених за цих температур, особливо – за температури 350 °C. Намагніченість насичення, виявлена методом вібраційної магнітометрії, має

максимальне значення після обробки саме за цим режимом. Однак ефективна намагніченість для цих зразків є набагато нижчою порівняно з вихідним станом після осадження. Беручи до уваги досить однорідний розподіл Co після відпалу за цієї температури та нехтуючи внеском анізотропії, можливо визначити коефіцієнт розмагнічування плівкових композицій за допомогою рівняння 3.4. Використовуючи значення намагніченості насичення, отримане методом вібраційної магнітометрії, коефіцієнт розмагнічування можна оцінити в діапазоні 8 – 10. Таке значення коефіцієнта є характерним для матеріалів, в яких значна кількість магнітної фази є розділеною немагнітними включеннями. Цей висновок узгоджується з припущенням, що Co дифундує границями зерен Pt за проміжних температур відпалу. Формування неоднорідної магнітно/немагнітної структури також підтверджується появою гістерезису для плівок, відпалених за температури 350 °C і намагнічених в полі, прикладеному перпендикулярно до їх поверхні (рис. 3.18).

Додатково, варто звернути увагу на те, що значення ефективної намагніченості є меншим після всіх режимів термічної обробки для плівкових композицій із верхнім шаром Co. Для цих зразків профілі розподілу хімічних елементів за товщиною характеризуються менш інтенсивною емісією комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  за відносно низьких температур відпалу (рис. 3.17), підтверджуючи домінуючий зернограничний механізм дифузії. Після відпалу за температури 550 °C відбувається гомогенізація складу плівкових композицій, що призводить до збільшення ефективної намагніченості. Цей висновок добре узгоджується з результатами пошарового хімічного аналізу, які свідчать про однорідний розподіл Co і Pt за товщиною плівкових композицій після цього режиму обробки.

Для додаткової оцінки однорідності розподілу хімічних елементів доцільно провести аналіз величини магнітної анізотропії, яку можна оцінити за шириною лінії ФМР (рис. 3.21).

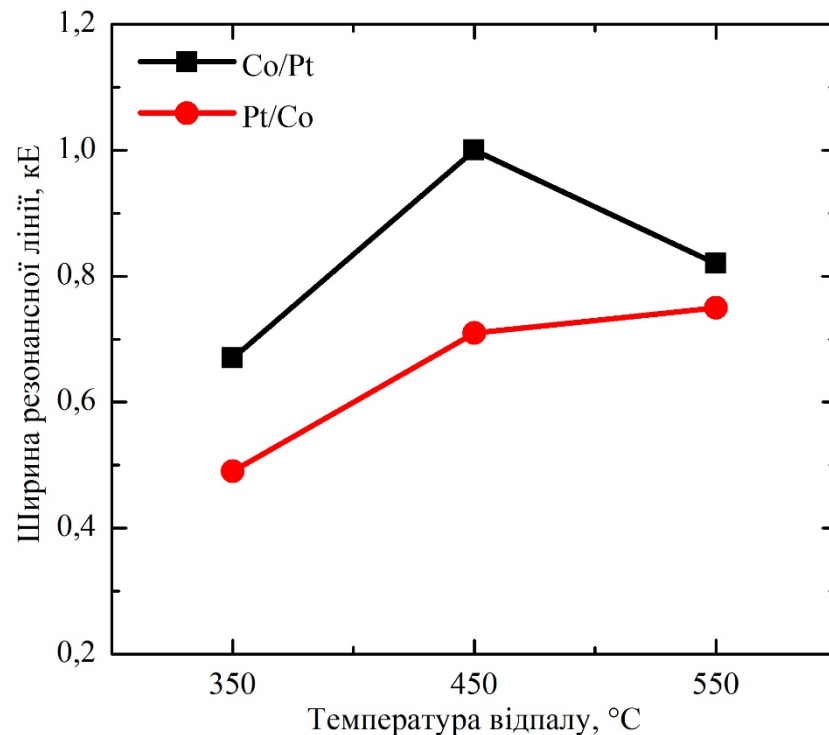


Рисунок 3.21 – Залежність ширини лінії феромагнітного резонансу плівкових композицій Pt(10 нм)/Co(10 нм) і Co(10 нм)/Pt(10 нм) від температури відпалу

Беручи до уваги, що для досліджуваних плівкових композицій, підданих відпалу за температури 550 °C, характерним є майже однорідний розподіл елементів за товщиною, розширення резонансної лінії визначається розподілом анізотропії за напрямками і значеннями, а ширина резонансної лінії приблизно дорівнює полю магнітної анізотропії. Отримані експериментальним шляхом значення ширини резонансної лінії є меншими для плівкових зразків з верхнім шаром Pt, що пов'язано з їх більш однорідною структурою і вираженою обмінною міжзеренною взаємодією, що призводить до зменшення сумарних значень анізотропії. Цей висновок також корелює з результатами досліджень методом вібраційної магнітометрії, які дозволили виявити збільшення коерцитивної сили плівкових композицій з верхнім шаром Co, що навпаки вказує на формування більш неоднорідної структури матеріалу та меншу обмінну міжзеренну взаємодію, а отже й вище значення поля магнітної анізотропії.

### 3.4 Висновки до розділу 3

1. Показано можливість формування магнітно-твердого матеріалу CoPt з коерцитивною силою до 450 Е, обумовленою ближнім впорядкуванням його кристалічної структури, шляхом термічної обробки у вакуумі плівкових композицій Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) в температурному інтервалі 450 °С – 550 °С упродовж 30 хвилин.

2. Виявлено, що витримки упродовж 30 хвилин за температур 450 °С – 550 °С достатньо для гомогенізації хімічного складу плівкових композицій Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм), збільшення тривалості відпалу не приводить до наступного перерозподілу компонентів за товщиною, що свідчить про кінетичну стабільність сформованого структурно-фазового стану плівкового матеріалу.

3. Розмір областей когерентного розсіювання шару Pt плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Co(10 нм) виявляє виражену залежність від послідовності нанесення металевих шарів відносно підкладки і є більшим у плівковій композиції з верхнім шаром Co (11,8 нм ± 0,7 нм) порівняно з композицією із зворотнім порядком нанесення шарів (9,9 нм ± 0,7 нм), що обумовлено більшою різницею у коефіцієнтах термічного розширення матеріалу підкладки та металу, що безпосередньо з нею контактує, для випадку плівкової композиції Pt/Co/SiO<sub>2</sub>/Si(001).

4. Послідовність нанесення шарів відносно підкладки в двошарових композиціях на основі Pt і Co чинить істотний вплив на швидкість дифузії Co до шару Pt: різниця між ефективними коефіцієнтами дифузії в процесі відпалу за температур 150 °С – 250 °С, за яких дифузійні процеси розвиваються за домінуючим зернограничним механізмом, складає до двох порядків величини, що обумовлено різним розміром зерен металевих матеріалів в композиціях зі зворотною черговістю нанесення шарів і, відповідно, різною протяжністю мережі границь зерен.

5. Осадження плівкових композицій на основі Pt і Co у послідовності, за якої Co є верхнім шаром, дозволяє досягти вищих значень коерцитивної сили 23 % (197 E) та ширини лінії феромагнітного резонансу 9,3 % (820 E) порівняно з композицією із зворотнім порядком осадження, що пов'язано з формуванням більш магнітно-неоднорідної структури матеріалу та пригніченням обмінної міжзеренної взаємодії.



## **РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ ПРОМІЖНОГО ШАРУ Au НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ Co/Pt**

### **4.1 Процеси дифузії, термічно-індуковані структурно-фазові перетворення і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Au/Co та Co/Au/Pt**

У даному розділі представлено результати дослідження впливу додавання проміжного шару Au на перебіг процесів дифузії, закономірності формування структурно-фазових станів та зміну магнітних властивостей плівкових композицій на основі Co/Pt.

Для даного дослідження методом магнетронного розпорошення на підкладинки термічно-окисненого монокристалічного Si(100) осаджено нанорозмірні плівкові композиції Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм).

#### **4.1.1 Вплив термічної обробки на структурно-фазові перетворення в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Au/Co та Co/Au/Pt**

Плівкові композиції Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) досліджено методом трансмісійної електронної мікроскопії та енерго-дисперсійного рентгеноспектрального аналізу у вихідному стані після осадження. Відповідні електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу наведено на рис. 4.1. Отримані результати підтверджують шарувату структуру плівкових композицій з наявними чіткими межами поділу між шарами Co, Au та Pt, що вказує на відсутність дифузійної взаємодії між ними в процесі магнетронного осадження.

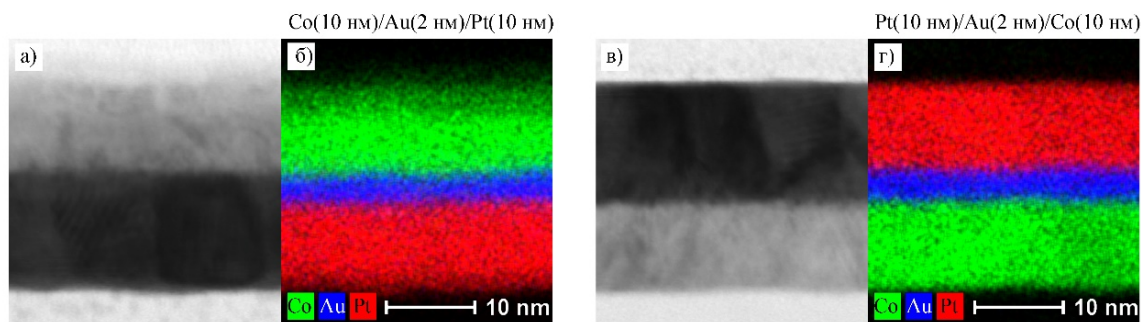


Рисунок 4.1 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) (а, б) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) (в, г) у вихідному стані після осадження

Досліджувані плівкові композиції Co/Au/Pt та Pt/Au/Co піддано термічній обробці у вакуумі та досліджено методом РСФА як у вихідному стані, так і після відпалу в інтервалі температур 150 °C – 550 °C упродовж 30 хв (рис. 4.2).

У вихідному стані після осадження дифрактограми плівкових композицій характеризуються наявністю дифракційного максимуму з положенням  $2\Theta \approx 39,8^\circ$ , що ідентифікується як Pt(111), та слабким за інтенсивністю дифракційним максимум Co(002) з положенням  $2\Theta \approx 44,5^\circ$ . Дифракційні максимуми та їх положення добре узгоджуються з даними, наведеними у розділі 3 для двошарових плівкових композицій. Наявність проміжного шару Au приводить до появи слабого за інтенсивністю дифракційного максимуму Au(111) на куті  $2\Theta \approx 38,5^\circ$ . Наявність дифракційних максимумів від вихідних металів на відповідних дифрактограмах плівкових композицій у вихідному підтверджують шарувату вихідну структуру досліджуваних плівкових композицій.

Термічна обробка плівкових композицій за температур 150 °C – 250 °C упродовж 30 хвилин не викликає помітних змін фазового складу (рис. 4.2). Втім, для всіх досліджуваних плівкових зразків, оброблених за цих

температур, на дифрактограмах спостерігається збільшення інтенсивності дифракційного максимуму Pt(111).

Обробка за температури 350 °C обох досліджених типів плівкових композицій супроводжується зниженням інтенсивності дифракційного максимуму Pt(111), а також спостерігається розширення (утворення плеча) даного рефлексу в напрямку більших кутів дифракції (рис. 4.2). Більш вираженою є зміна інтенсивності дифракційного максимуму Au(111) – на дифрактограмі плівкової композиції Co/Au/Pt його інтенсивність стає майже рівною фону, а для плівкової композиції Pt/Au/Co навпаки збільшується.

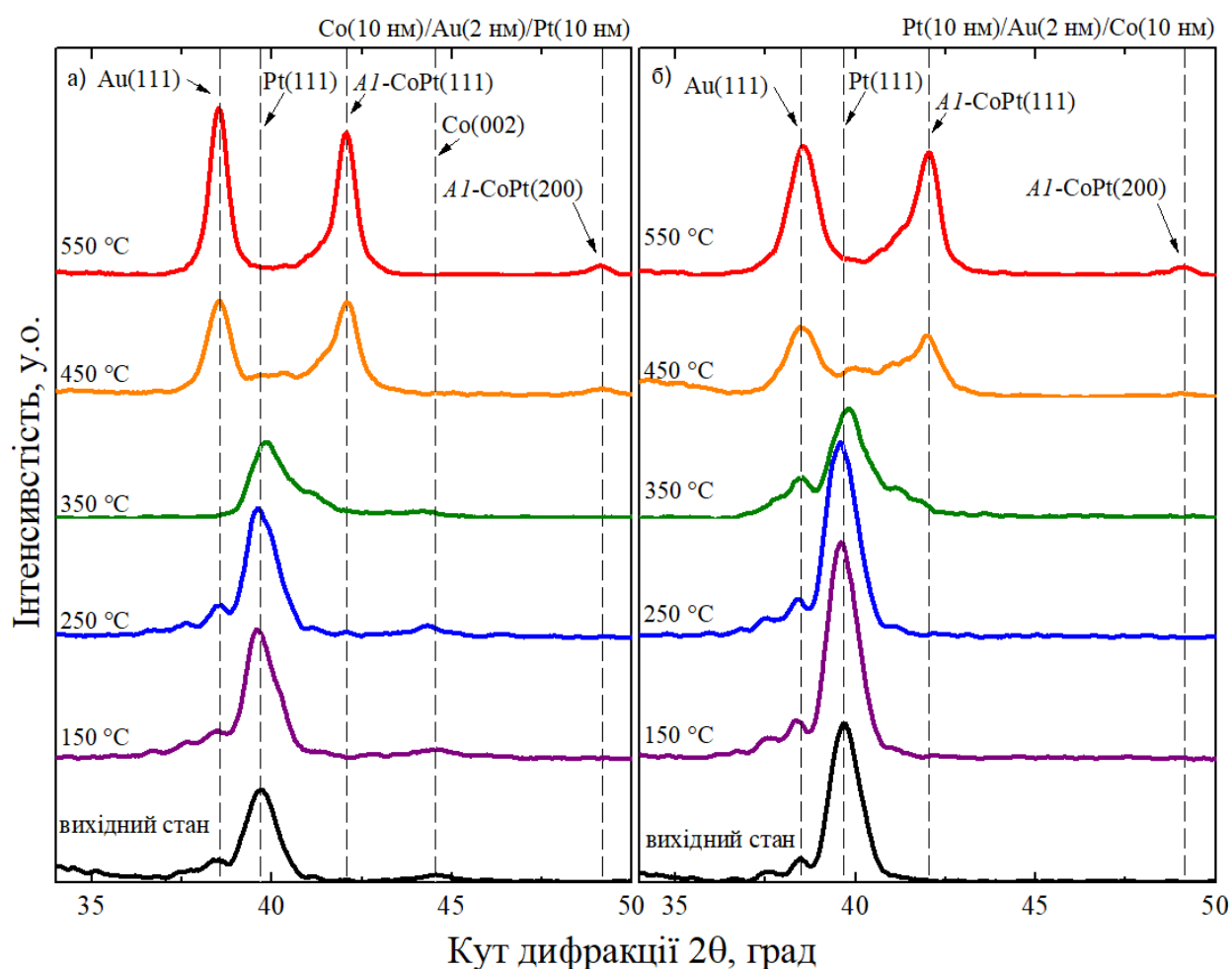


Рисунок 4.2 – Дифрактограми плівкових композицій

Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) (а) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) (б) у вихідному стані та після відпалу за температур 350 °C – 550 °C упродовж

30 хв

Підвищення температури термічної обробки до 450 °С призводить до подальшої трансформації структурно-фазового стану (рис. 4.2): інтенсивність максимуму Pt(111) помітно знижується, спостерігається поява дифракційного максимуму Al-CoPt(111).

Крім того, спостерігається збільшення інтенсивності максимуму Au(111), що може бути пов'язано з дифузією Au в напрямку вільної поверхні з утворенням сегрегаційних прошарків на ній.

Після термічної обробки за температур 350 °С і 450 °С дифракційні максимуми Pt(111) і Al-CoPt(111) перебувають у суперпозиції, що аналогічно до результатів, представлених у підрозділі 3.3.1, підтверджено уточненим структурним аналізом з використанням апроксимації профілю методом Фойгта (рис. 4.3).

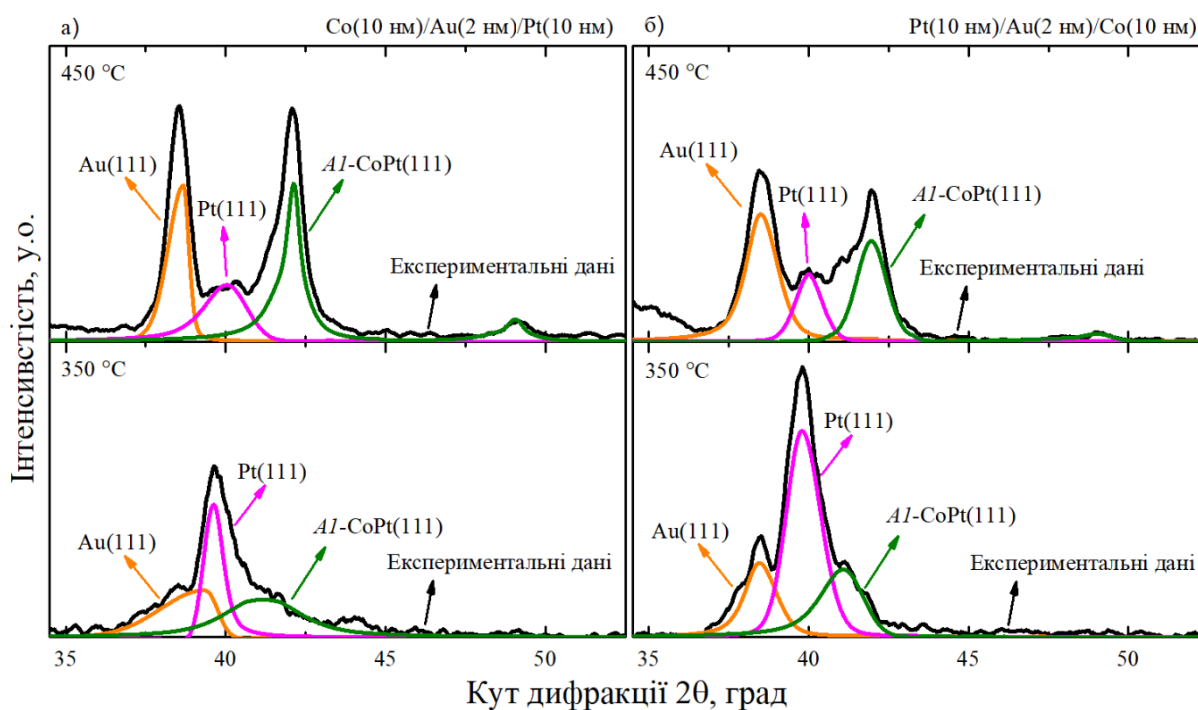


Рисунок 4.3 – Дифрактограми плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) (а) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) (б) після відпалу за температур 350 °С та 450 °С упродовж 30 хв та результати уточненого структурного аналізу з використанням апроксимації профілю методом Фойгта

Підвищення температури відпалу до 550 °С супроводжується зниження інтенсивності Pt(111) підвищенням інтенсивності дифракційних максимумів Al-CoPt(111) і Au(111), що вказує на подальший перебіг процесу формування фази Al-CoPt і областей сегрегації Au на вільній поверхні, межі з підкладинкою та границях зерен (рис. 4.2). Однак, незважаючи на те, що переважною орієнтацією зерен фази Al-CoPt у всіх досліджених плівкових композиціях є вісь 111, після відпалу за температури 550 °С на відповідних дифрактограмах спостерігається поява дифракційного максимум Al-CoPt(200).

На основі даних, отриманих методом РСФА, визначено параметри кристалічних ґраток фаз, що утворюються у плівкових композиціях Co/Au/Pt та Pt/Au/Co за всіх досліджених температур обробки. Розраховані значення параметрів ґраток відповідних фаз наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Параметри ґратки фаз Co, Au, Pt та Al-CoPt плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані та після відпалу за температур 150 °С – 550 °С упродовж 30 хв

<i>T</i> , °С	Co/Au/Pt					Pt/Au/Co				
	Параметр ґратки, Å					Параметр ґратки, Å				
	<i>a</i> , <i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i> , <i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>
	Co	Pt	Au	Al-CoPt		Co	Pt	Au	Al-CoPt	
вихідний стан	2,47	4,2	3,94	4,05	—	—	—	3,94	4,06	—
150	2,49	4,14	3,93	4,02	—	—	—	4,09	3,86	—
250	2,4	4,38	3,9	3,94	—	—	—	3,92	4	—
350	2,71	4,14	3,94	4,03	3,74	—	—	3,92	4,05	3,74
450	—	—	3,96	4,02	3,71	—	—	3,94	4,07	3,7
550	—	—	—	—	3,71	—	—	—	4,02	3,72

Плівкові композиції Co/Au/Pt та Pt/Au/Co також досліджено методом мас-спектрометрії вторинних іонів у вихідному стані і після термічної за температур  $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хв з метою визначення закономірностей перерозподілу хімічних елементів за. Отримані результати представлено на рис. 4.4 та 4.5, відповідно.

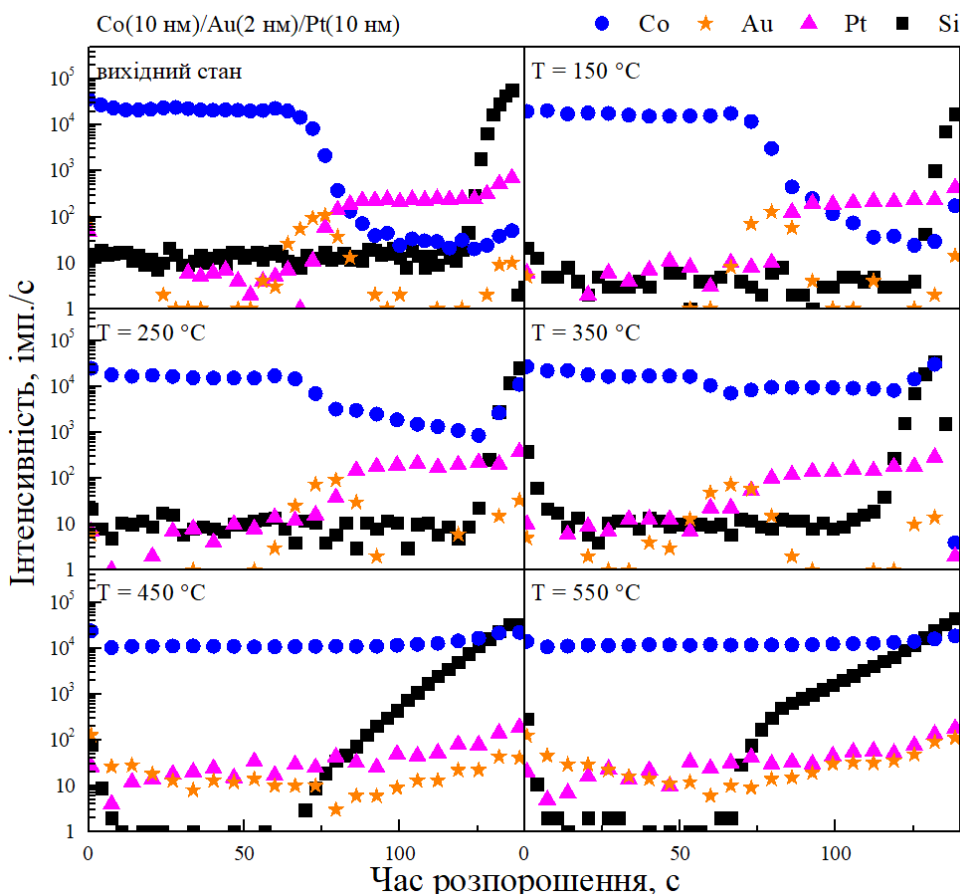


Рисунок 4.4 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі  $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хв

Отримані профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкових композицій додатково підтверджують наявність шаруватої структури плівкових композицій та відносно чітких меж поділу між вихідними шарами (рис. 4.4 та 4.5), що узгоджується з результатами, отриманими методами ТЕМ та РСФА (рис. 4.1 та рис. 4.2).

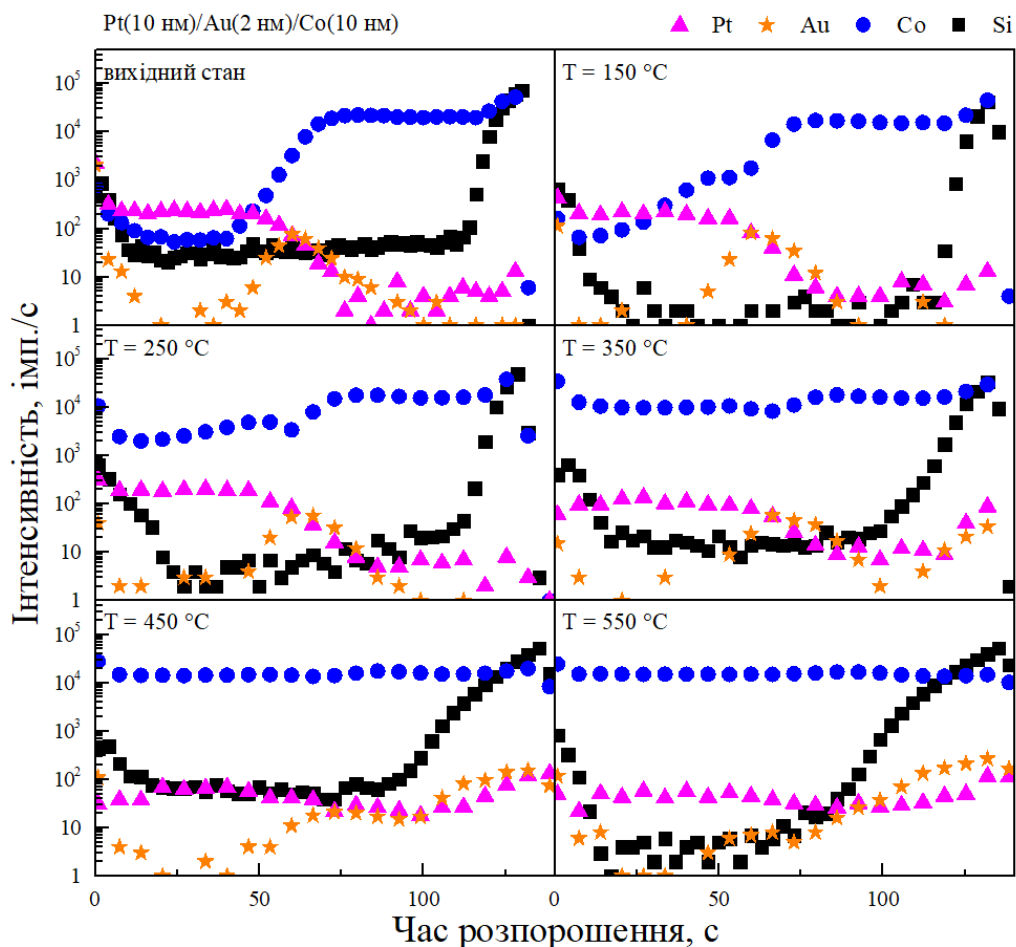


Рисунок 4.5 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані та після відпалу в температурному інтервалі 150 °С – 550 °С упродовж 30 хв

Для плівкової композиції Pt/Au/Co зміна в розподілі Co за товщиною спостерігається вже після термічної обробки за температури 150 °С (рис. 4.5). Внаслідок обробки за температури 250 °С ознаки дифузії Co до шару Pt спостерігаються вже як в плівковій композиції Pt/Au/Co, так і у Co/Au/Pt. Також в результаті цієї обробки спостерігається дифузія Au, що залежить від положення шару Pt у плівковій композиції, а отже відрізняється за напрямком – у плівковій композиції Co/Au/Pt масоперенос Au відбувається в бік межі поділу з підкладкою, а у Pt/Au/Co – до вільної поверхні плівкового матеріалу.

Формування області однорідного розподілу Pt і Co за товщиною досліджуваних плівкових композицій (рис. 4.4 та рис. 4.5) спостерігається за температур термічної обробки, починаючи з 450 °С, і зберігається після наступного підвищення температури термічної обробки до 550 °С.

Характер розподілу Au за товщиною плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co після термічної обробки за температури 350 °С вказує на формування областей сегрегації цього елементу на вільній поверхні та на межі поділу з підкладкою. Подальше підвищення температури термічної обробки до 450 °С – 550 °С приводить до збільшення однорідності розподілу Au за товщиною плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co. Наявність областей сегрегації Au на вільній поверхні, межі поділу з підкладкою та границях зерен підтверджується електронно-мікроскопічними зображеннями високої роздільної здатності та мапами розподілу хімічного складу плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co, термічно оброблених за температури 550 °С упродовж 30 хв (рис. 4.6).

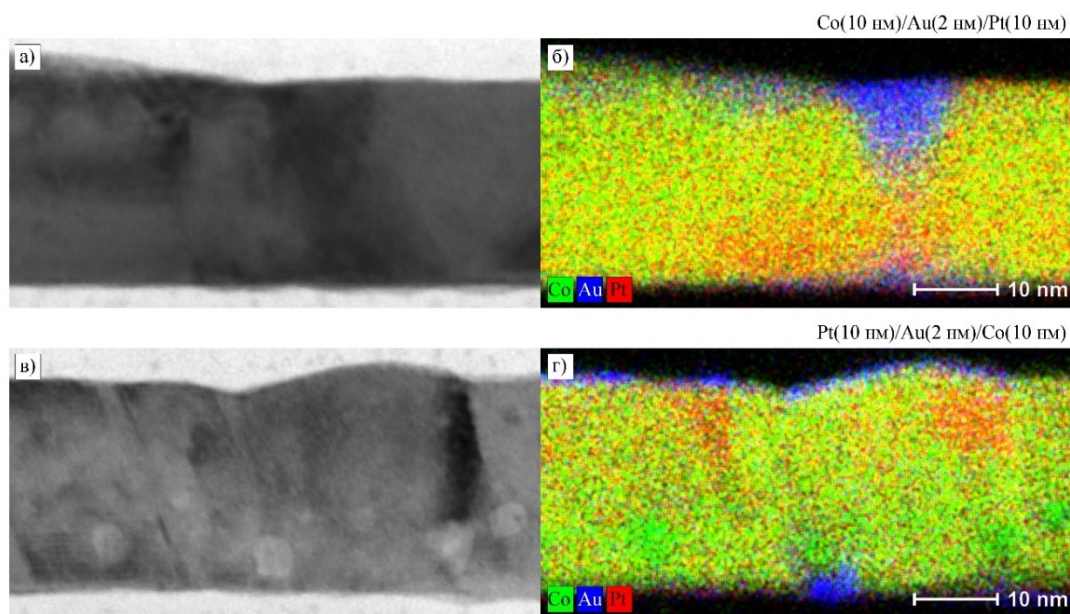


Рисунок 4.6 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) (а) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) (б) після відпалу за температури 550 °С упродовж 30 хв



Аналіз розподілу інтенсивності емісії комплексного іона  $\text{CoPt}^+$  (рис. 4.7) під час дослідження методом МСВІ дозволяє зробити висновок про подібність характеристик гомогенізації плівкових композицій  $\text{Co/Au/Pt}$  та  $\text{Pt/Au/Co}$  з двошаровими композиціями  $\text{Co/Pt}$  та  $\text{Pt/Co}$ , результати дослідження яких викладено у розділі 3. Відповідно, гомогенізація складу плівкової композиції  $\text{Pt/Au/Co}$  за температур відпалу  $150\text{ }^{\circ}\text{C} - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається інтенсивніше порівняно з композицією  $\text{Co/Au/Pt}$  в процесі обробки за аналогічних параметрів, а отже імовірні чинники та механізми, що мають вплив на інтенсивність перебігу процесу гомогенізації будуть подібними тим, які викладено у розділі 3.

Варто зазначити, що хоча розподіл  $\text{Pt}$  і  $\text{Co}$  за товщиною досліджуваних плівкових композицій  $\text{Co/Au/Pt}$  та  $\text{Pt/Au/Co}$  є подібним до результатів, які представлено в підрозділі 3.3.1 для двошарових плівкових композицій  $\text{Co/Pt}$  та  $\text{Pt/Co}$ , наявність додаткового шару  $\text{Au}$  збільшує загальну товщину плівкових композицій на 2 нм. Таким чином, довжина дифузійного шляху  $\text{Co}$  і  $\text{Pt}$ , необхідна для гомогенізації складу, є більшою для плівкових композицій з додатковим шаром  $\text{Au}$ . Відповідно, експериментально виявлена подібність розподілів  $\text{Pt}$  і  $\text{Co}$  в плівкових композиціях  $\text{Co/Pt}$ ,  $\text{Pt/Co}$ ,  $\text{Co/Au/Pt}$  та  $\text{Pt/Au/Co}$  може свідчити про пришвидшення процесу дифузії в плівкових композиціях з додатковим шаром  $\text{Au}$ .

Виявлене пришвидшення розвитку дифузійних процесів і, як наслідок, більш швидка гомогенізація, контрольована ними, порівняно з плівковими композиціями без додаткового шару  $\text{Au}$  (підрозділ 3.3.1) ймовірно пов'язана з напруженнями, що виникають на межах поділу між шарами  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$  та  $\text{Co}$ . Невідповідність параметрів ґратки та коефіцієнтів термічного розширення є більшою на межах поділу шарів  $\text{Pt}$  та  $\text{Au}$ , порівняно з випадком, коли шар  $\text{Pt}$  контактує безпосередньо з шаром  $\text{Co}$  у двошарових плівкових композиціях (табл. 4.2). Відповідно, напруження, що виникають на межах поділу та їх релаксація під час відпалу є додатковою рушійною силою розвитку дифузійних процесів.

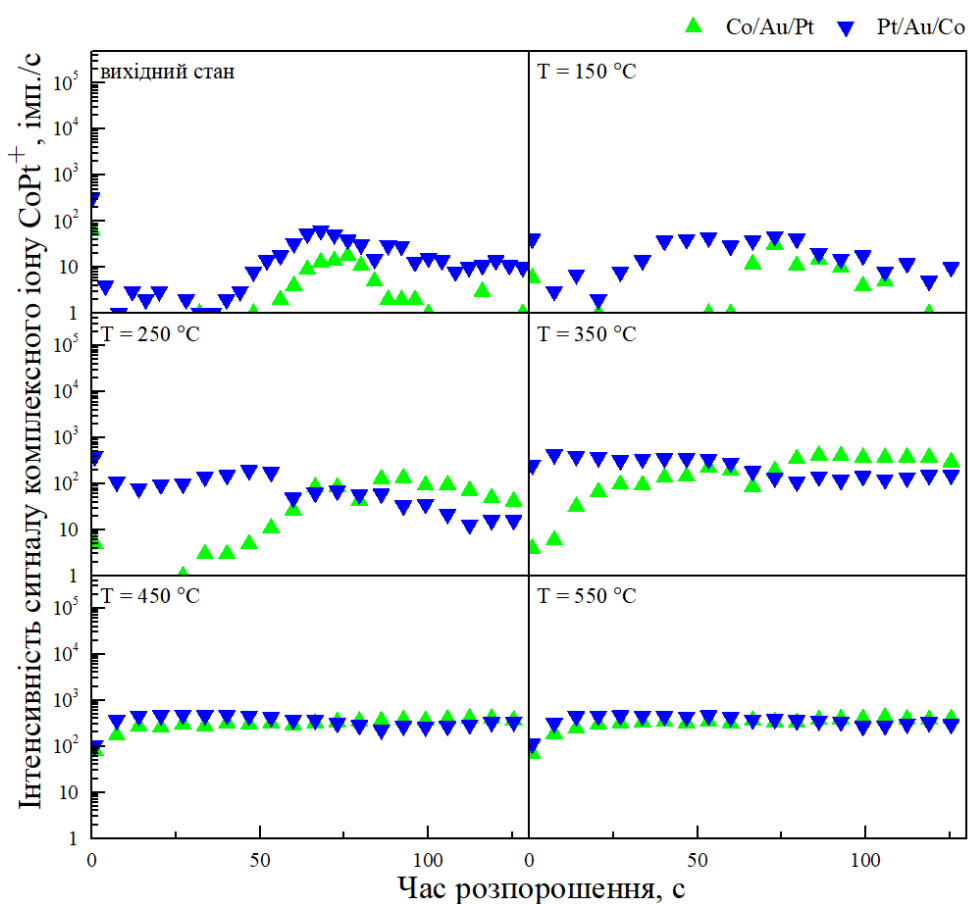


Рисунок 4.7 – Профілі розподілу інтенсивності емісії комплексного іону  $\text{CoPt}^+$  за товщиною плівкових композицій  $\text{Co}(10 \text{ нм})/\text{Au}(2 \text{ нм})/\text{Pt}(10 \text{ нм})$  та  $\text{Pt}(10 \text{ нм})/\text{Au}(2 \text{ нм})/\text{Co}(10 \text{ нм})$  у вихідному стані та після термічної обробки в температурному інтервалі  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 550 \text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 30 хв

Таблиця 4.2 – Температури плавлення, параметри кристалічної ґратки та коефіцієнти термічного лінійного розширення Co, Pt, Au [51, 52]

Матеріал	Температура плавлення, °C	Параметр кристалічної ґратки, Å		Коефіцієнт теплового розширення, 1/°C
		<i>a, b</i>	<i>c</i>	
Co	1495	2,507	4,069	$13,0 \times 10^6$
Pt	1768	3,924	3,924	$8,8 \times 10^6$
Au	1064	4,078	4,078	$14,2 \times 10^6$

#### 4.1.2 Оцінка параметрів дифузії в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Au/Co та Co/Au/Pt

Оцінка коефіцієнтів дифузії у плівкових композиціях Pt/Au/Co та Co/Au/Pt проводилася за методикою, аналогічною тій, що описано у розділі 3.

Параметри дифузії межею поділу оцінено на основі результатів пошарового хімічного аналізу методом МСВІ за підходом Холла-Морабіто [56]. Розраховані за рівнянням 3.2 коефіцієнти дифузії Co в Pt та Pt в Co межею поділу наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти дифузії атомів Co та Pt у плівкових композиціях Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм), розраховані методом Холла-Морабіто, в залежності від температури відпалу

Коефіцієнт дифузії Co в Pt		
$T, ^\circ\text{C}$	$D^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$3,77 \times 10^{-17}$	$3,53 \times 10^{-17}$
250	$6,08 \times 10^{-17}$	$5,79 \times 10^{-17}$
350	$8,99 \times 10^{-17}$	$1,83 \times 10^{-16}$
Коефіцієнт дифузії Pt в Co		
$T, ^\circ\text{C}$	$D^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$9,29 \times 10^{-18}$	$5,84 \times 10^{-17}$
250	$2,18 \times 10^{-17}$	$1,06 \times 10^{-16}$
350	$7,19 \times 10^{-17}$	$4,46 \times 10^{-16}$

Оцінені за методом Фішера-Віппла [57, 58] на основі аналізу профілів розподілу хімічних елементів за товщиною плівкових композицій, отриманих методом МСВІ, коефіцієнти зернограничної дифузії (рівняння 3.3) наведено у табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Коефіцієнти зернограничної дифузії атомів Co та Pt у плівкових композиціях Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм), розраховані методом Фішера-Віппла, в залежності від температури відпалу

Зернограничний коефіцієнт дифузії Co в Pt		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$6,03 \times 10^{-16}$	$1,16 \times 10^{-14}$
250	$3,64 \times 10^{-15}$	$1,90 \times 10^{-14}$
350	$7,99 \times 10^{-14}$	$1,14 \times 10^{-13}$
Зернограничний коефіцієнт дифузії Pt в Co		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{GB}}^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$7,88 \times 10^{-15}$	$1,24 \times 10^{-14}$
250	$1,28 \times 10^{-14}$	$1,23 \times 10^{-13}$
350	$2,89 \times 10^{-14}$	$1,40 \times 10^{-13}$

З використанням розрахованих коефіцієнтів дифузії межею поділу між шарами та границями зерен обчислено значення ефективних коефіцієнтів дифузії,  $D_{\text{eff}}$  (рівняння 3.1), значення яких наведено в табл. 4.5.

Швидкість дифузії компонентів плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co виявляє ті самі тенденції, що визначено для двошарових композицій Co/Pt та Pt/Co – дифузія Co розвивається швидше в плівкових композиціях із верхнім шаром Pt, різниця у швидкості дифузії компонентів плівкових композицій з інверсією осаджених шарів стає незначною за температур термічної обробки  $\geq 350 ^\circ\text{C}$ . Значення розрахованих коефіцієнтів дифузії є подібними до обчислених під час дослідження двошарових плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co, що додатково підтверджує виявлене на основі аналізу профілів розподілу хімічних елементів за товщиною плівкових композицій, отриманих методом МСВІ, пришвидшення процесу дифузії в плівкових композиціях з додатковим шаром Au.

Таблиця 4.5 – Ефективні коефіцієнти дифузії атомів Co та Pt у плівкових композиціях Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) в залежності від температури відпалу

Ефективний коефіцієнт дифузії Co в Pt		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$4,21 \times 10^{-15}$	$8,73 \times 10^{-14}$
250	$2,92 \times 10^{-14}$	$1,44 \times 10^{-13}$
350	$5,04 \times 10^{-13}$	$6,74 \times 10^{-13}$
Ефективний коефіцієнт дифузії Pt в Co		
$T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Co/Au/Pt}}, \text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{eff}}^{\text{Pt/Au/Co}}, \text{см}^2/\text{с}$
150	$6,25 \times 10^{-16}$	$9,43 \times 10^{-16}$
250	$8,77 \times 10^{-16}$	$8,83 \times 10^{-15}$
350	$2,54 \times 10^{-15}$	$1,33 \times 10^{-14}$

#### 4.1.3 Вплив термічної обробки на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Au/Co та Co/Au/Pt

Вплив введення проміжного шару Au та термічно-індукованих структурно-фазових перетворень на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Au/Co та Co/Au/Pt досліджено методами вібраційної магнітометрії та феромагнітного резонансу.

Польові залежності намагніченості визначали за кімнатної температури. Зовнішнє поле прикладалося як паралельно, так і перпендикулярно до поверхні плівок. Як видно з результатів вимірювання, наведених на рис. 4.8, плівкові композиції у вихідному стані після осадження характеризуються магнітно-м'якими властивостями, що обумовлено наявністю шару Co у їх структурі.

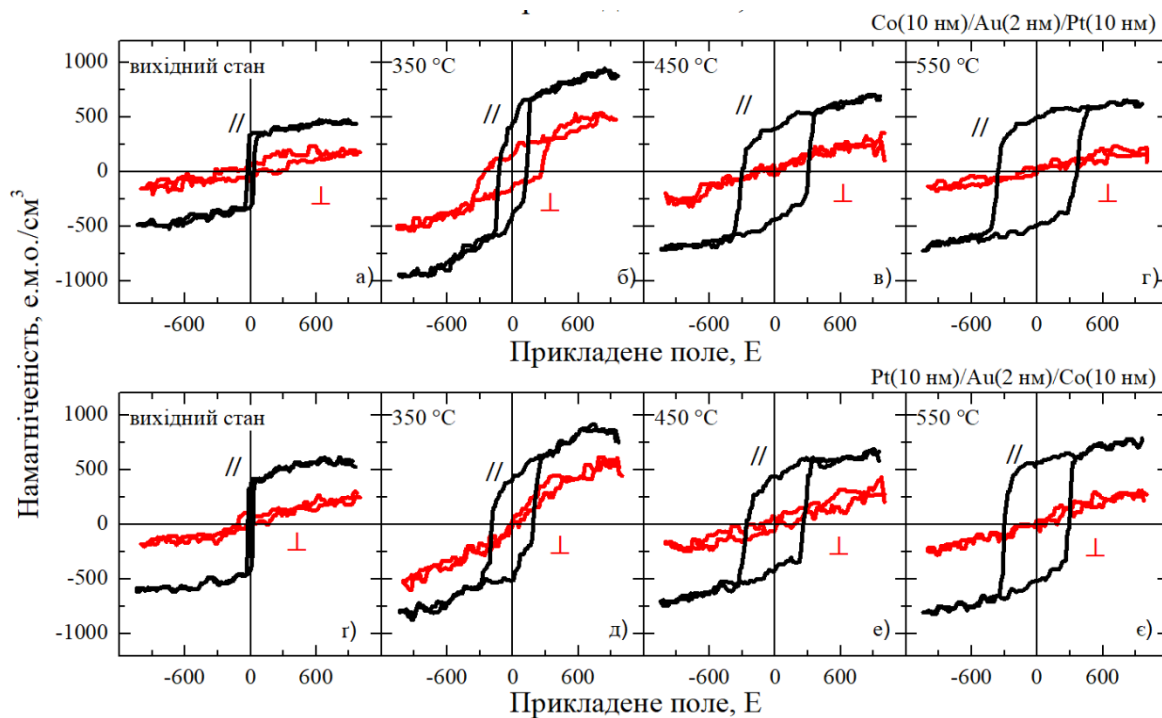


Рисунок 4.8 – Польові залежності намагніченості плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) (а – г) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) (г – є) у вихідному стані та після термічної обробки за температур 350 °С – 550 °С упродовж 30 хв

Загальна тенденція зміни магнітних характеристик плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co в результаті відпалу в дослідженому температурному інтервалі є подібною до результатів, наведених у підрозділах 3.1.2 та 3.3.3. Всім досліджуваним плівковим композиціям притаманна площинна магнітна анізотропія, зумовлена анізотропією форми. Обробка за температур 150 °С – 250 °С не викликає помітних змін коерцитивної сили порівняно з вихідним станом після осадження (рис. 4.9, а). Втім, в подальшому підвищення температури обробки супроводжується зростанням коерцитивної сили для обох досліджуваних плівкових композицій (рис. 4.9, а, б). За температури 350 °С плівкові композиції з проміжним шаром Au демонструють вище значення коерцитивної сили порівняно з двошаровими плівковими зразками (підрозділ 3.3.3). Можна припустити, що дифузія Au границями зерен приводить до ізоляції феромагнітних зерен немагнітним елементом і, як

наслідок, до збільшення коерцитивної сили. Формування неоднорідної магнітно/немагнітної структури також підтверджується збільшенням коерцитивної сили плівкової композиції Co/Au/Pt, обробленої за цієї температури, виміряної в полі, прикладеному перпендикулярно до площини плівки (рис. 4.8, б). Також після відпалу за температури 350 °С спостерігається значне підвищення намагніченості насичення, яка досягає свого максимального значення саме після цього режиму термічної обробки плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co.

Термічна обробка в інтервалі 450 °С – 550 °С обумовлює подальше зростання коерцитивної сили, її максимальне значення ~360 Е отримано для плівкової композиції Co/Au/Pt, обробленої за температури 550 °С.

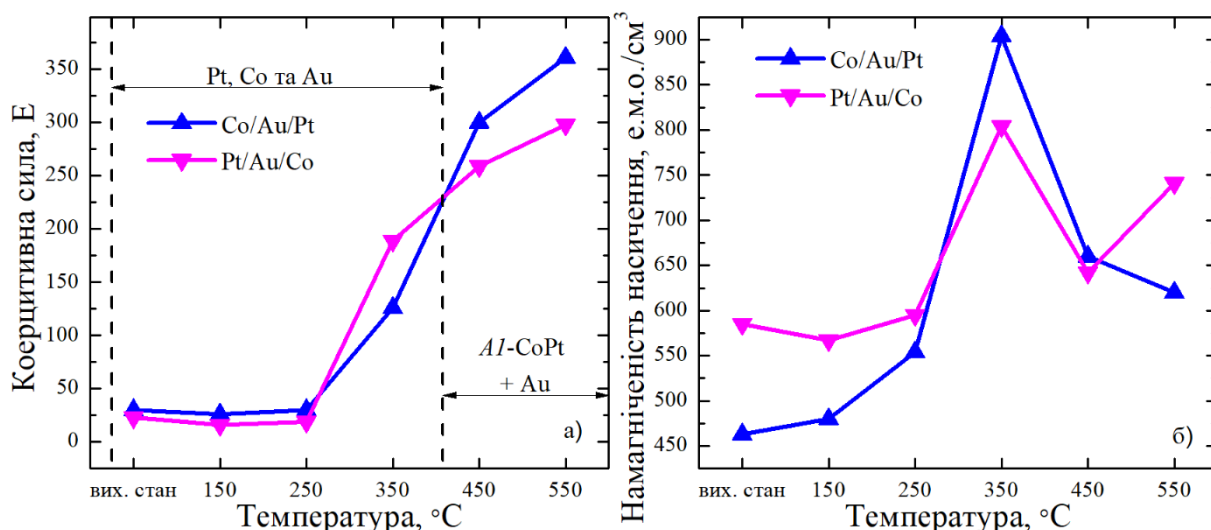


Рисунок 4.9 – Залежність коерцитивної сили (а) та намагніченості насичення (б) плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) від температури термічної обробки

Вимірювання кутових залежностей резонансного поля за методом феромагнітного резонансу проведено за кімнатної температури. Поведінка максимумів резонансного поля узгоджується з результатами дослідження методом вібраційної магнітометрії та підтверджує анізотропію магнітних властивостей у площині плівки.

Кутові залежності резонансних полів плівкової композиції Co/Au/Pt представлено на рис. 4.10. Червоні лінії, проведені через дані, є порівнянням експериментальних даних та розрахункових залежностей, отриманих для магнітних плівок з ефективною намагніченістю за рівнянням 3.4.

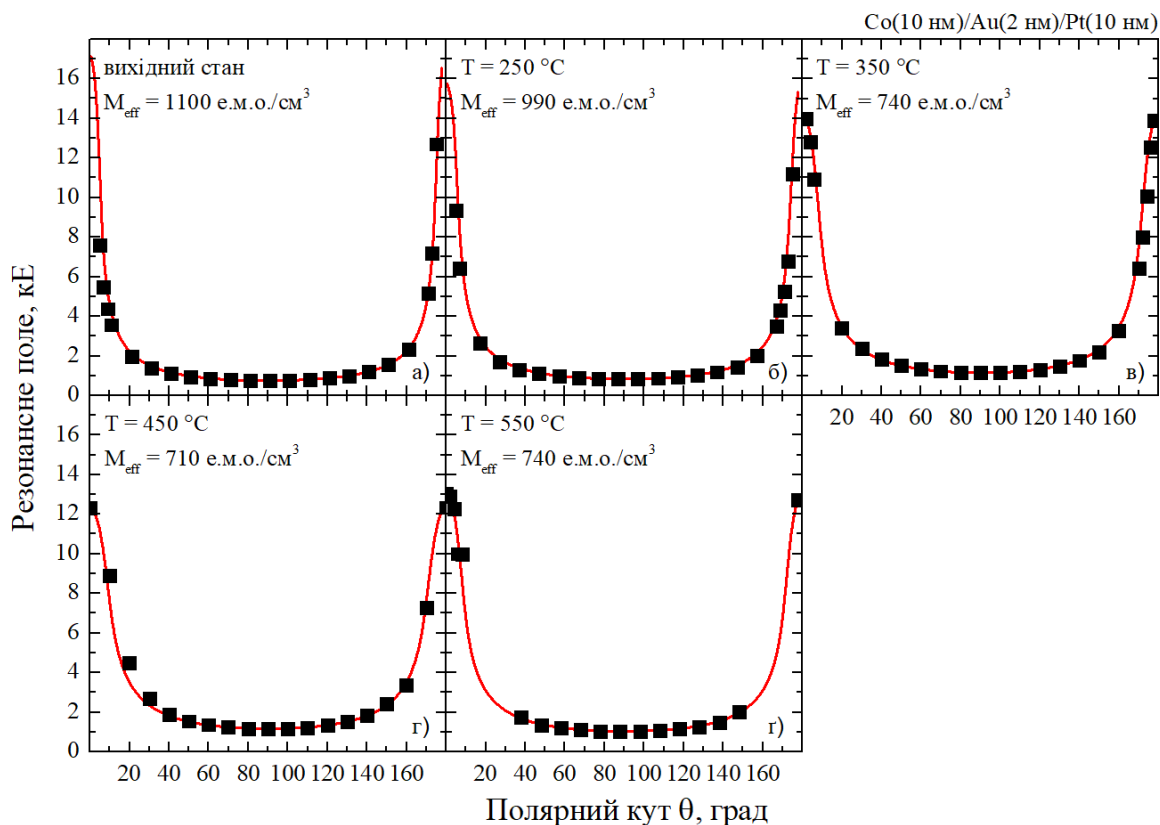


Рисунок 4.10 – Залежності резонансного поля від полярного кута  $\theta$ , виміряного відносно нормалі до поверхні плівкового матеріалу, для плівкової композиції Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) після відпалу за різних температур (чорні квадрати). Червона лінія відповідає значенням, розрахованим теоретично за рівнянням 3.4

Значення ефективною намагніченості, отримані з кутових залежностей резонансного поля для досліджуваних плівкових композицій, наведено на рис. 4.11. Загальна тенденція до зменшення ефективною намагніченості, пов'язана з нерівномірним розподілом магнітних і немагнітних фаз у складі плівкових композицій після відпалу за проміжних температур, узгоджується з результатами, наведеними у підрозділі 3.3.3.



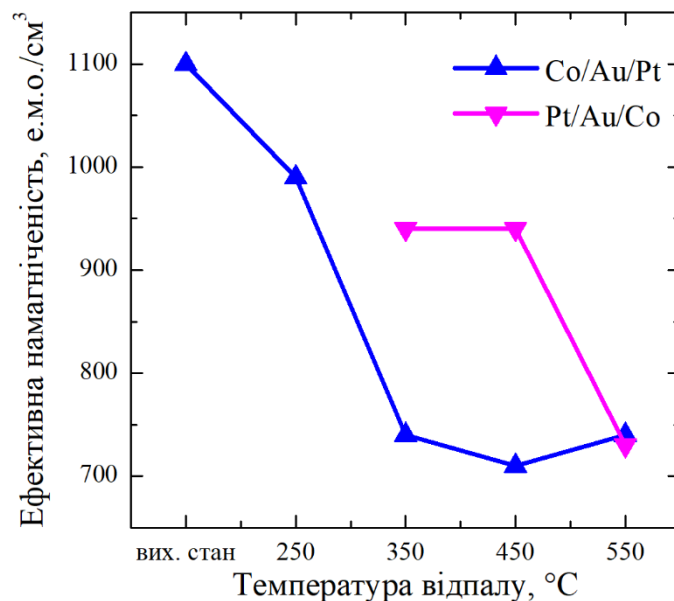


Рисунок 4.11 – Залежність ефективної намагніченості плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) від температури термічної обробки

Підвищення температури відпалу плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co призводить як до збільшення коерцитивної сили, так і до збільшення ширини лінії феромагнітного резонансу (рис. 4.9 а, рис. 4.12). Обидва ці фактори вказують на те, що пригнічення обмінного зв'язку між зернами через наявність Au в їх границях зерен, що підтверджується електронно-мікроскопічними зображеннями (рис. 4.6), призводить до підвищення впливу анізотропії окремих зерен на магнітні властивості зразків. На відміну від результатів, отриманих для плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co, відпал за температури 550 °C призводить до зменшення коерцитивної сили та звуження ширини ліній феромагнітного резонансу. Це пояснюється сильнішим міжзеренним зв'язком у плівках без проміжного шару Au, що призводить до усереднення магнітних параметрів за об'ємом плівкової композиції та зменшення ролі окремих зерен у загальній магнітній поведінці плівкових зразків, що робить їх більш магнітно-однорідними.

Кількісна оцінка впливу проміжного шару Au на величину магнітної анізотропії можлива виходячи з припущення, наведеного у підрозділі 3.3.3,

згідно якого розширення резонансної лінії визначається розподілом анізотропії за напрямком і значеннями, а отже ширина резонансної лінії приблизно дорівнює полю магнітної анізотропії.

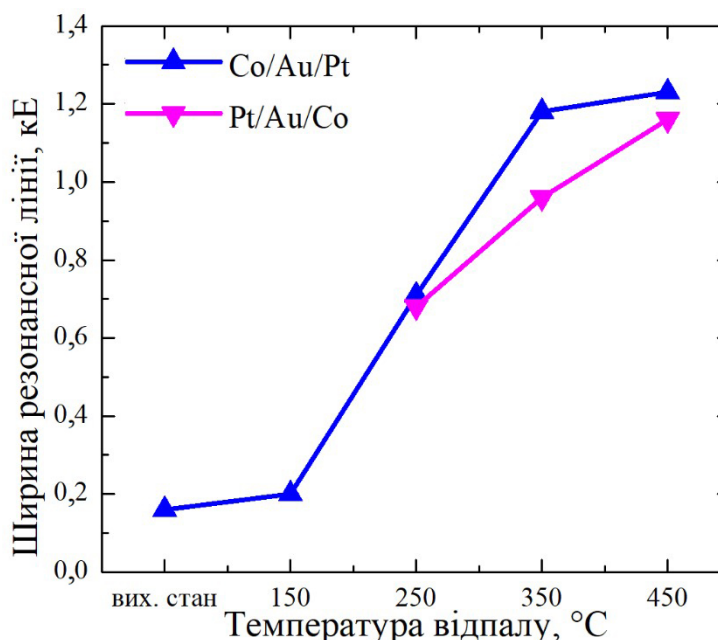


Рисунок 4.12 – Залежність ширини лінії феромагнітного резонансу плівкових композицій Co(10 нм)/Au(2 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Au(2 нм)/Co(10 нм) від температури відпалу

Відповідно, для плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co величина поля анізотропії після обробки за температури 550 °C, яка визначає майже однорідний розподіл хімічних елементів, складає ~1200 Е (рис. 4.12), тоді як для плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co встановлюється на рівні ~800 Е (рис. 3.21). Отже наявність Au у складі плівкових композицій, а також його локалізація в границях зерен та областях межі поділу з підкладкою і вільної поверхні призводять до зменшення міжзеренної обмінної взаємодії, і, як наслідок, збільшення анізотропії та коерцитивної сили.

## 4.2 Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що термічна обробка композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co за температур 350 °C – 550 °C упродовж 30 хвилин приводить до розвитку термічно-індукованих змін структурно-фазового стану плівкового матеріалу з утворенням фази  $A1$ -CoPt, а також до дифузії Au, що супроводжується формуванням його сегрегаційних прошарків в границях зерен, на межі поділу з підкладкою та вільній поверхні.

2. Введення проміжного шару Au істотно впливає на магнітні характеристики плівкових композицій на основі Co/Pt, підданих термічній обробці, зокрема сприяє збільшенню коерцитивної сили на ~85 % (361 E) та ширини лінії феромагнітного резонансу на ~52 % (1230 E) порівняно з двошаровими композиціями, що пов'язано з ізоляцією феромагнітних зерен немагнітним компонентом та пригніченням міжзеренної обмінної взаємодії.

3. Виявлено, що в композиціях на основі Co і Pt з проміжним шаром Au (Co/Au/Pt і Pt/Au/Co) ефективні коефіцієнти дифузії Co до Pt за температур 150 °C – 250 °C та Pt до Co за температур 250 °C – 350 °C є до одного порядку величини вищими порівняно з тими, що характерні для двошарових композицій Co/Pt і Pt/Co, що свідчить про прискорення дифузійних процесів за домінуючим зернограничним механізмом внаслідок введення додаткового шару Au.

## **РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ІОННОГО ОПРОМІНЕННЯ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ Co/Pt**

### **5.1 Термічно-індуковані структурно-фазові перетворення і магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt, попередньо опромінені іонами $N^+$ та $Ar^+$**

У даному підрозділі представлено результати дослідження закономірностей формування структурно-фазових станів та зміни магнітних властивостей плівкових композицій на основі Co/Pt під впливом опромінення іонами  $N^+$  та  $Ar^+$  з енергією 110 кеВ та дозою  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup>, а також комбінованої попередньої іонної та наступної термічної обробки. Результати такої комплексної обробки порівнюються з тим, що досягнуто після одностадійного відпалу.

Для даного дослідження методом магнетронного розпорошення на підкладинки термічно-окисненого монокристалічного Si(100) осаджено нанорозмірні плівкові композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) і Pt(10 нм)/Co(10 нм).

#### **5.1.1 Структурно-фазові перетворення в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Co та Co/Pt під впливом опромінення іонами $N^+$ та $Ar^+$ і комплексної іонно-термічної обробки**

Нанорозмірні плівкові композиції Pt/Co та Co/Pt у вихідному стані після осадження піддано опроміненню іонами  $N^+$  та  $Ar^+$  з енергією 110 кеВ та дозою  $1 \times 10^{15}$  іонів/см<sup>2</sup> за допомогою установки іонної імплантації BALZERS MPB 202. Іонне опромінення використано з метою зміни кількості дефектів кристалічної будови матеріалів шарів, що може мати вплив на закономірності дифузійно-контрольованих термічно-індукованих структурно-фазових перетворень. При цьому, дозу іонної обробки обрано з того

міркування, що вона має забезпечити опромінення значною кількістю іонів, втім не призводити до аморфізації матеріалу шарів. Вибір енергії іонного опромінення проведено з огляду на те, щоб виключити імплантацію значної кількості іонів безпосередньо до матеріалу шарів плівкових композицій, натомість, забезпечити проходження іонів крізь них з подальшим накопиченням у підкладинці. Для визначення необхідної для цього енергії проведено моделювання взаємодії іонів  $N^+$  та  $Ar^+$  з досліджуваними плівковими композиціями за допомогою програмного забезпечення SRIM/TRIM2010 (рис. 5.1) [59].

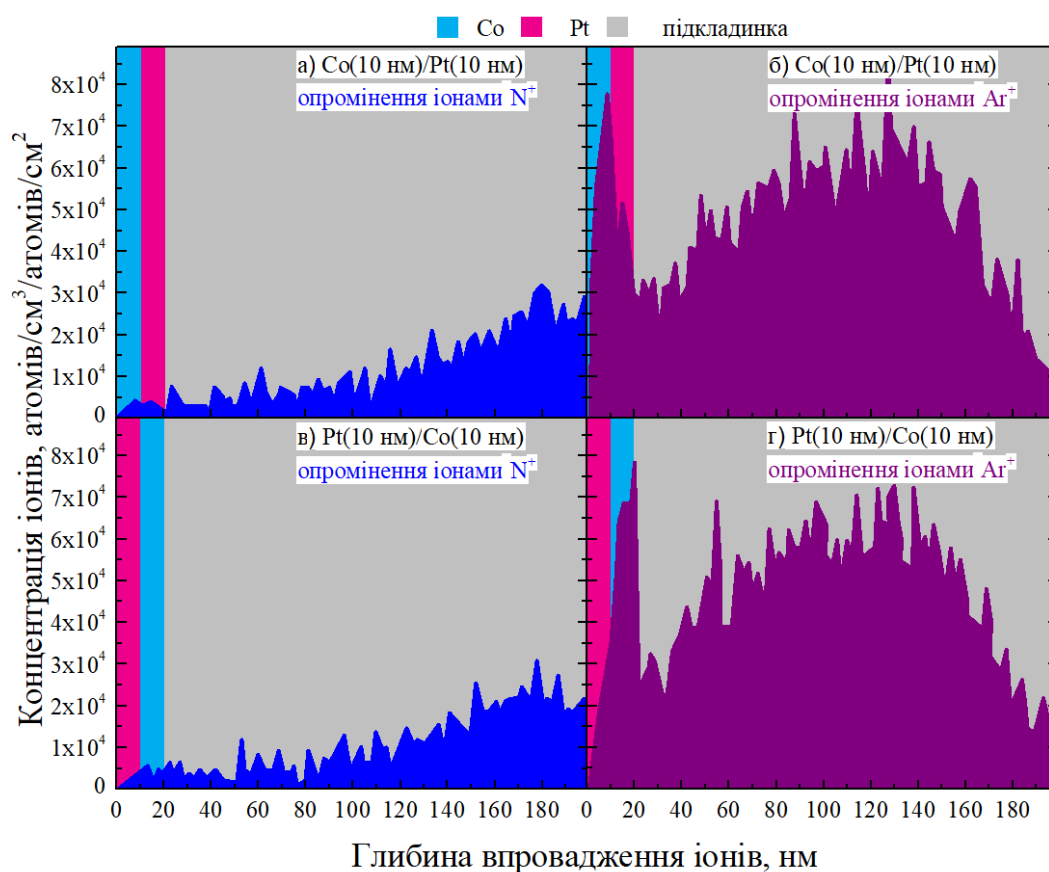


Рисунок 5.1 – Профілі розподілу іонів  $N^+$  (синій колір) та  $Ar^+$  (пурпуровий колір) після опромінення плівкових композицій  $Co(10\text{ нм})/Pt(10\text{ нм})$  (а, б) та  $Pt(10\text{ нм})/Co(10\text{ нм})$  (в, г) за енергії 110 кеВ, змодельовані з використанням програмного забезпечення SRIM/TRIM2010

Як видно з даних, наведених на рис. 5.1, іони  $N^+$ , атомна маса яких є меншою порівняно з іонами  $Ag^+$ , вільно проходять крізь матеріал шарів плівкових композицій та накопичуються у підкладинці. Для іонів  $Ag^+$  з більшою атомною масою спостерігається незначне їх накопичення у шарі Со, що пов'язано з процесами гальмування цих іонів у більш щільній ГЦП ґратці, яка є типовою для Со за кімнатної температури.

На рис. 5.2 наведено дифрактограми плівкових композицій Со/Рт та Рт/Со після осадження, опромінення іонами, термічної обробки за температури  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хвилин та комплексної іонно-термічної обробки, що включає в себе опромінення іонами з подальшим відпалом за температури  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хвилин.

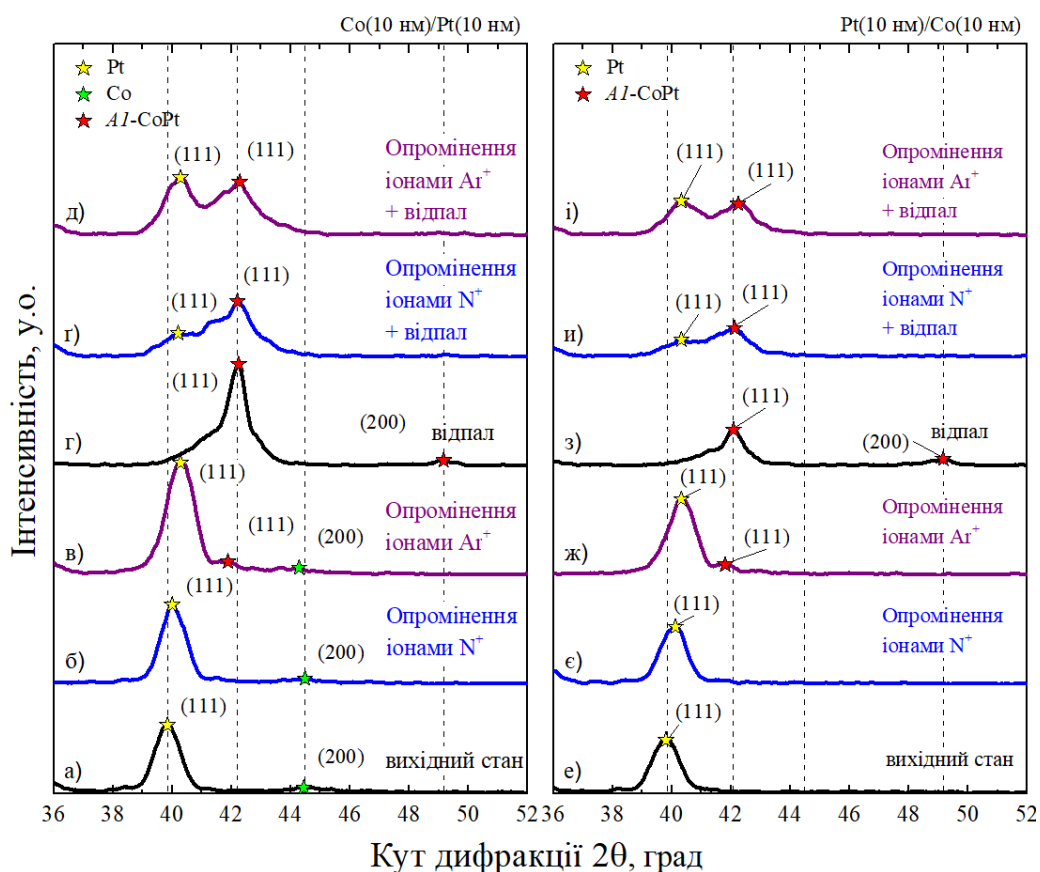


Рисунок 5.2 – Дифрактограми плівкових композицій Со(10 нм)/Рт(10 нм) (а – д) та Рт(10 нм)/Со(10 нм) (е – і) у вихідному стані після осадження, після іонного опромінення, термічної обробки за температури  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  упродовж 30 хвилин та після комплексної іонно-термічної обробки

Дифрактограми обох типів плівкових композицій у вихідному стані після осадження (рис. 5.2 а, е) характеризуються наявністю дифракційного максимуму з кутовим положенням  $\sim 39,8^\circ$ , що є типовим для площини (111) ГЦК Pt. Незалежно від послідовності осадження шарів, параметр ґратки Pt, розрахований на основі даних рентгеноструктурного фазового аналізу (табл. 5.1), становить 3,92 Å. Отримане значення є подібним до параметру ґратки, характерного для Pt в масивному стані, що складає 3,925 Å [60].

Таблиця 5.1 – Параметри ґратки Pt та фази Al-CoPt, розраховані на основі даних рентгеноструктурного фазового аналізу плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) (а – д) та Pt(10 нм)/Co(10 нм)

Плівкова композиція	Co/Pt		Pt/Co	
	Параметр ґратки, Å		Параметр ґратки, Å	
	<i>a, b, c</i>	<i>a, b, c</i>	<i>a, b, c</i>	<i>a, b, c</i>
	Pt	Al-CoPt	Pt	Al-CoPt
Вихідний стан	3,92	-	3,92	-
Опромінення іонами N <sup>+</sup>	3,90	-	3,90	-
Опромінення іонами Ag <sup>+</sup>	3,87	3,73	3,87	3,73
Термічна обробка	-	3,71	-	3,71
Опромінення іонами N <sup>+</sup> та термічна обробка	3,88	3,70	3,87	3,71
Опромінення іонами Ag <sup>+</sup> та термічна обробка	3,87	3,69	3,87	3,70

Крім того, на дифрактограмі плівкової композиції Co/Pt у вихідному стані (рис. 5.2 а) також наявний дифракційний максимум малої інтенсивності з положенням  $44,5^\circ$ , що є наслідком взаємодії рентгенівського випромінювання з площиною (002) ГЦП ґратки Co. Слабка інтенсивність дифракційного максимуму від Co на дифрактограмі плівкової композиції Co/Pt та його відсутність на дифрактограмі Pt/Co може бути пов'язана з вищим

коефіцієнтом поглинання рентгенівського випромінювання  $\text{Cu-K}\alpha$  для  $\text{Co}$  порівняно з  $\text{Pt}$  [52].

На дифрактограмах плівкових композицій, що опромінених іонами (рис. 5.2 б, в, є, ж), спостерігається виражений зсув дифракційного максимуму  $\text{Pt}(111)$  у бік вищих кутів дифракції. Примітно, що для дифрактограм обох типів досліджуваних плівкових композицій цей зсув є більш вираженим для випадку опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  порівняно з застосуванням іонів  $\text{N}^+$ . Згідно отриманих даних, розраховане значення параметра ґратки  $\text{Pt}$  зменшується до  $3,90 \text{ \AA}$  для випадку опромінення іонами  $\text{N}^+$  та до  $3,87 \text{ \AA}$  для випадку опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  (табл. 5.1). Крім того, на відповідних дифрактограмах після опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  спостерігається поява дифракційного максимуму низької інтенсивності з кутовим положенням  $2\theta = 41,9^\circ$ , що вказує на формування неупорядкованої фази  $\text{Al-CoPt}$ .

Дифрактограми термічно-оброблених плівкових композицій характеризуються дифракційними максимумами, що відповідають площинам відбиття  $(111)$  та  $(002)$  кристалічної ґратки фази  $\text{Al-CoPt}$ .

Втім, принципово відмінний результат зафіксовано для плівкових композицій  $\text{Pt/Co}$  та  $\text{Co/Pt}$ , підданих комплексній іонно-термічній обробці. Попередня обробка іонами  $\text{N}^+$  та  $\text{Ar}^+$  в складі комбінованої іонно-термічної обробки призводить до співіснування після подальшого термічного впливу фаз  $\text{Pt}$  та  $\text{Al-CoPt}$  в структурі плівкових композицій  $\text{Pt/Co}$  та  $\text{Co/Pt}$ . Втім, за опромінення іонами  $\text{N}^+$  інтенсивність дифракційного максимуму  $\text{Pt}(111)$  значно нижча порівняно з випадком застосування іонів  $\text{Ar}^+$ .

Зображення поперечного перерізу плівкових композицій, отримані методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу, у вихідному стані після осадження, після опромінення іонами  $\text{Ar}^+$ , термічної обробки та комплексної іонно-термічної обробки з використанням іонів  $\text{Ar}^+$  представлено на рис. 5.3 та 5.4.



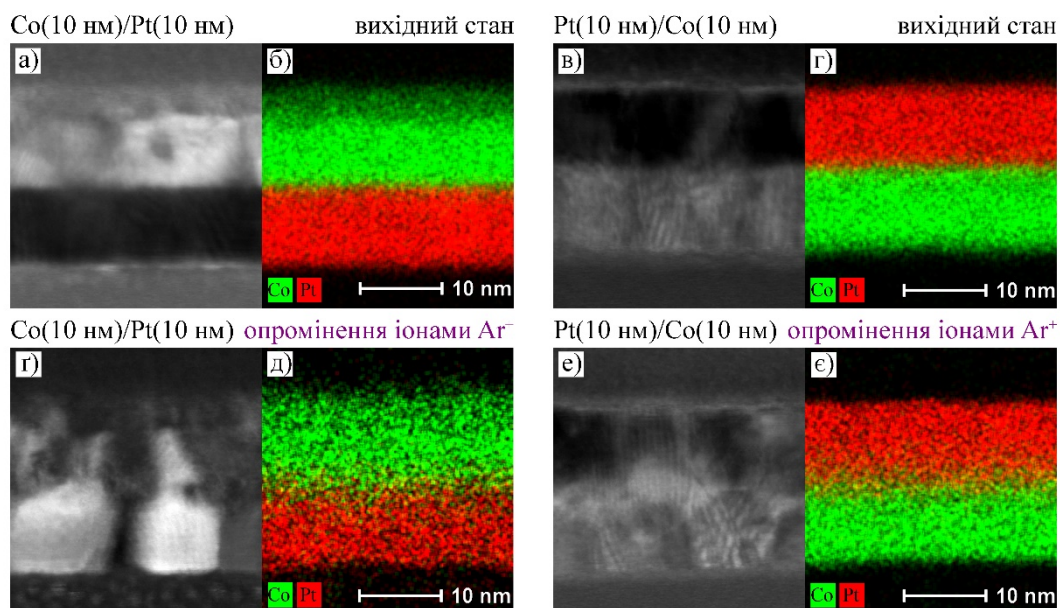


Рисунок 5.3 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу плівкових композицій Co(10 nm)/Pt(10 nm) (а, б, г, д) та Pt(10 nm)/Co(10 nm) (в, г, е, є) у вихідному стані після осадження та після опромінення іонами  $\text{Ag}^+$

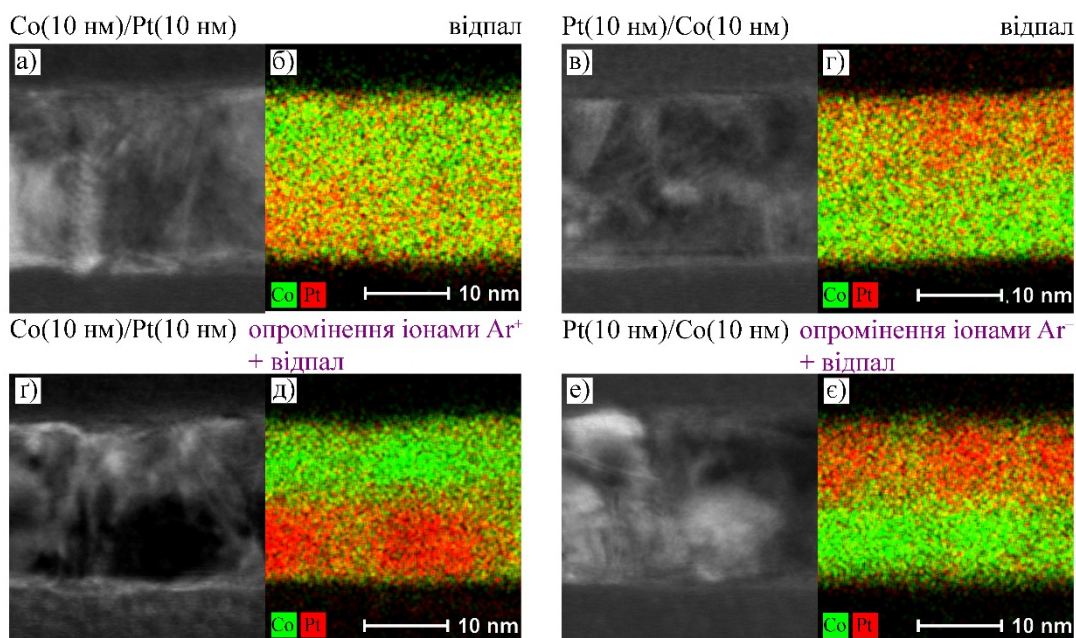


Рисунок 5.4 – Електронно-мікроскопічні зображення високої роздільної здатності та мапи розподілу хімічного складу плівкових композицій Co(10 nm)/Pt(10 nm) (а, б, г, д) та Pt(10 nm)/Co(10 nm) (в, г, е, є) після термічної обробки за температури 550 °C упродовж 30 хвилин та після комбінованої іонно-термічної обробки з опроміненням іонами  $\text{Ag}^+$

Зображення плівкових композицій у вихідному стані після осадження (рис. 5.3 а, б, в, г) вказують на відсутність дифузійної взаємодії між матеріалами шарів в процесі магнетронного осадження та наявність чіткої межі поділу між шарами Co та Pt, а також підкладинкою. Після опромінення іонами (рис. 5.3 г, д, е, є) межа поділу між шарами Co та Pt розмивається, що свідчить про певне іонно-стимульоване перемішування між матеріалами шарів в області вихідної межі поділу. Також, аналіз електронно-мікроскопічних зображень підтверджує, що за обраних параметрів опромінення не відбувається помітного розпорошення поверхні плівкових композицій внаслідок дії іонного променя. Втім, варто звернути увагу на те, що на поверхні плівкової композиції з верхнім шаром Co як у вихідному стані після осадження, так і після опромінення іонами присутній оксидний шар товщиною  $3 (\pm 1)$  нм. Даний результат підтверджено наведеними на рис. 5.5 мапами розподілу атомів кисню у складі цієї плівкової композиції у вихідному стані після осадження та після опромінення іонами  $\text{Ar}^+$ .

Опромінення іонами призводить до розмиття межі поділу між шарами (рис. 5.3), що узгоджується з даними рентгеноструктурного фазового аналізу та вказує на те що, певна кількість фази  $\text{Al-CoPt}$  утворюється в області вихідної межі поділу.

Формування фази  $\text{Al-CoPt}$  внаслідок термічної обробки добре узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних досліджень високої роздільної здатності та енерго-дисперсійного аналізу, а також корелює з результатами, наведеними у попередніх розділах. Однак, слід враховувати те, що, незважаючи на те, що плівкові композиції Pt/Co та Co/Pt номінально мають однакову товщину шарів Co та Pt, та, як наслідок, однакову кількість атомів в цих шарах, для випадку плівкової композиції з верхнім шаром Co менша кількість Co може бути залучена до процесу термічно-індукованого фазоутворення через утворення окисненого приповерхневого шару (рис. 5.5). Даний аспект може мати вплив на хімічний склад утвореної невпорядкованої фази  $\text{Al-CoPt}$ .

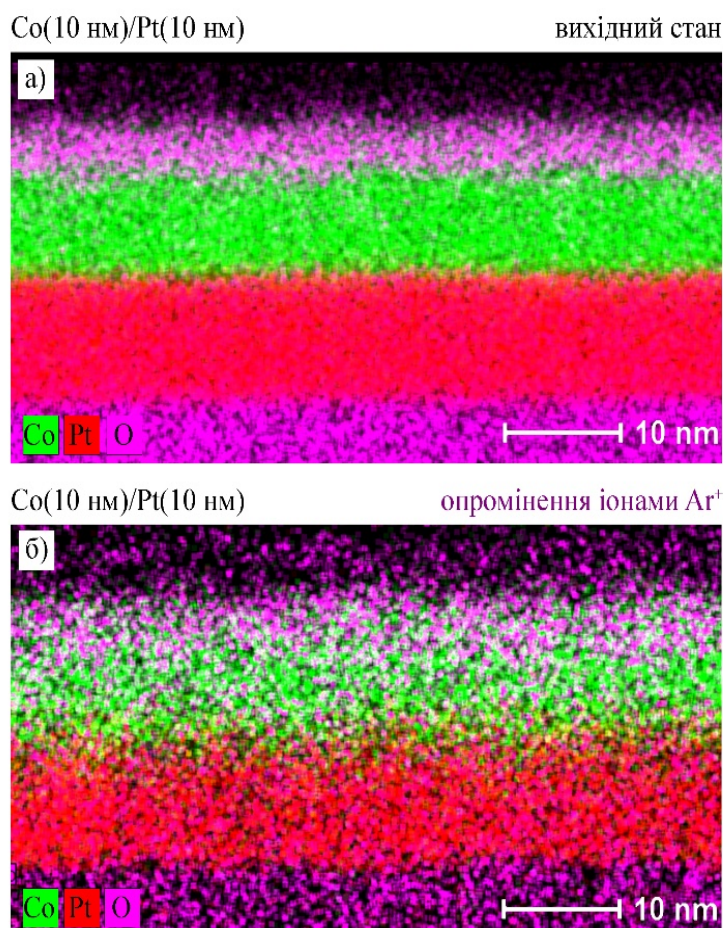


Рисунок 5.5 – Мапи розподілу атомів Co, Pt та O у складі плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані після осадження (а) та після опромінення іонами  $\text{Ar}^+$  (б)

Натомість плівкові композиції Pt/Co та Co/Pt після комплексної іонно-термічної обробки характеризуються вираженою неоднорідністю розподілу хімічного складу. На отриманих електронно-мікроскопічних зображеннях та мапах розподілу хімічних елементів спостерігається лише часткове перемішування між шарами вздовж границь зерен (рис. 5.4). Отже, опромінення іонами плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt призводить до утворення певної кількості фази  $\text{Al-CoPt}$  на межі поділу між шарами, втім подальший термічний вплив індукує фазоутворення, контрольоване дифузією лише вздовж границь зерен.

Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною досліджуваних плівкових композицій після різних режимів обробки, отримані методом мас-спектрометрії вторинних іонів, наведено на рисунках 5.6 та 5.7. У вихідному стані спостерігаються відносно чіткі межі поділу між шарами плівкових композицій, що додатково підтверджує відсутність дифузійної взаємодії між матеріалом шарів в процесі осадження і узгоджується з даними скануючої трансмісійної електронної мікроскопії. Підвищення інтенсивності сигналу від комплексного іона CoPt, що виникає в області межі поділу між шарами, обумовлене шорсткістю цієї межі.

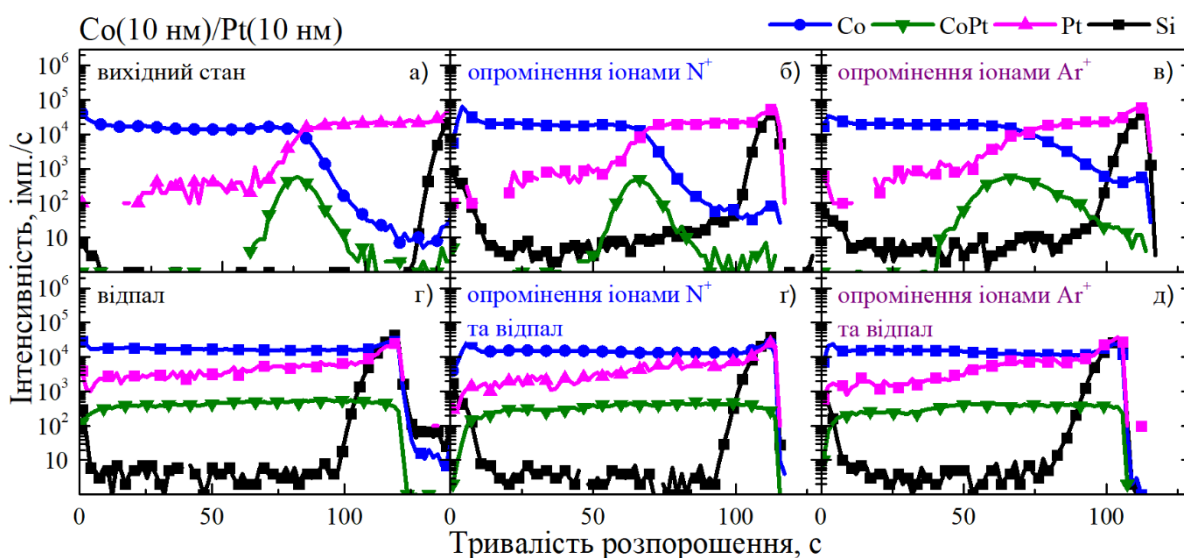


Рисунок 5.6 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки за температури 550 °С упродовж 30 хвилин (г) та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д). Для зручності інтерпретації отриманих результатів інтенсивність сигналу від іону Pt було збільшено в 100 разів



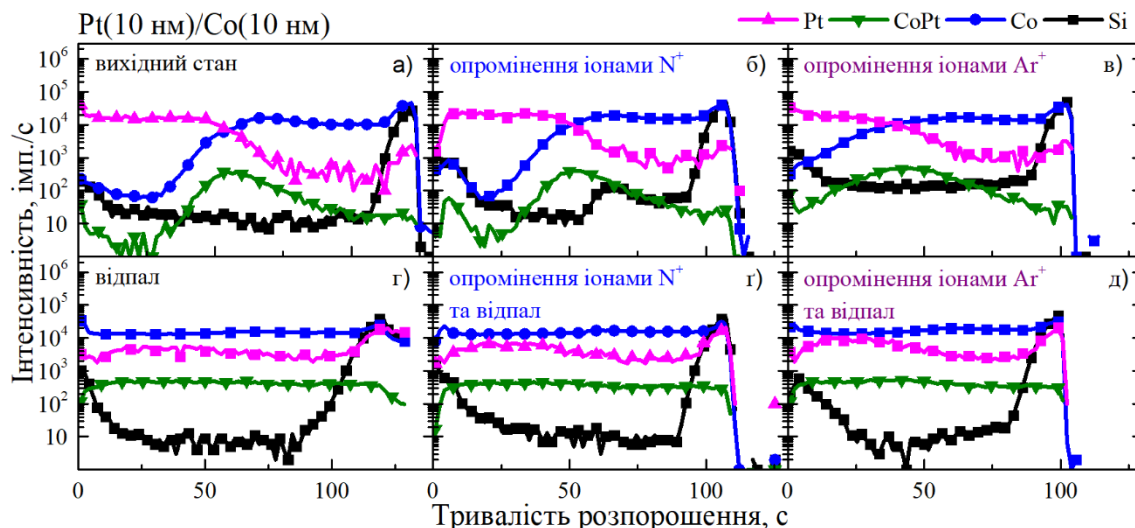


Рисунок 5.7 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки за температури 550 °С (г) упродовж 30 хвилин та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д). Для зручності інтерпретації отриманих результатів інтенсивність сигналу від іону Pt було збільшено в 100 разів

На профілях розподілу хімічних елементів за товщиною плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt після опромінення іонами обох типів спостерігається розширення та збільшення інтегральної інтенсивності сигналу від комплексного іона CoPt, що опосередковано свідчить про формування фази  $A1$ -CoPt та узгоджується з даними рентгеноструктурного фазового аналізу і електронно-мікроскопічного дослідження плівкових композицій після іонного впливу (рис. 5.2 – 5.4).

Хоча профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкових композицій після одностадійного відпалу вказують на гомогенізацію їх хімічного складу, композиції після комплексної обробки характеризуються наявністю залишкової Pt, яка не вступила у взаємодію з Co, тобто, розподіл елементів за товщиною не є повністю однорідним.

Комплексний аналіз результатів, отриманих методами рентгеноструктурних досліджень, мас-спектрометрії вторинних іонів та

скануючої трансмісійної електронної мікроскопії переконливо свідчить, що незалежно від порядку осадження шарів Co і Pt відносно підкладки, опромінення іонами  $\text{Ag}^+$  призводить до дифузійного перемішування між цими шарами та формування фази  $\text{Al-CoPt}$  (рис. 5.2 – 5.7). Втім, такого ефекту не спостерігається для випадку опромінення іонами  $\text{N}^+$  (рис. 5.2 – 5.7). Причиною даного ефекту, імовірно, є те, що більші атомний радіус та маса Ag порівняно з атомами N спричиняють більші атомні зсуви в шарах Co та Pt, що і призводить до дифузійного зміщення атомів відносно положень рівноваги у вузлах кристалічної ґратки.

### **5.1.2 Виявлення залишкових атомів N та Ag в металевих шарах нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt, підданих іонному впливу**

Отже, вплив опромінення іонами на дифузійно-контрольовані структурно-фазові перетворення у досліджуваних плівкових композиціях має складний характер. Опромінення іонами плівкових зразків у вихідному стані після осадження призводить до деякого перемішування між матеріалами шарів, що супроводжується утворенням певної кількості фази  $\text{Al-CoPt}$ . Однак, для випадку застосування комплексної попередньої іонної обробки та наступного відпалу, термічно-індуковане дифузійне перемішування Co та Pt сповільнюється. Цей ефект є більш вираженим для випадку попередньої обробки іонами з більшою масою ( $\text{Ag}^+$ ). Ймовірно, що, незважаючи на відносно високу енергію іонів, не повна їх кількість проходить крізь плівкову композицію та акумулюється у підкладці, на що частково вказують результати моделювання за допомогою програмного комплексу SRIM/TRIM2010, наведені на рис. 5.1. Наявність навіть дуже помірної кількості атомів Ag чи N, які залишилися в металевих шарах плівкових композицій, може виступати перешкодою для дифузійного руху атомів Co та Pt в процесі термічного впливу. Для цього випадку атоми Ag, маючи більший

атомний радіус порівняно з атомами N, повинні створювати більший бар'єрний ефект, про що дійсно і свідчать результати експериментальних досліджень.

З метою виявлення можливої присутності залишкових атомів Ar та N у металевих шарах опромінених іонами плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt використано метод аналізу розсіювання пружної віддачі. Результати аналізу плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co даним методом представлено на рис. 5.8 та 5.9, відповідно. Варто звернути увагу, що роздільна здатність за товщиною для методу аналізу розсіювання пружної віддачі є нижчою порівняно з методом мас-спектрометрії вторинних іонів, що призводить до більшого розмиття профілів розподілу хімічних елементів поблизу міжшарових меж поділу. Втім, на загальному рівні дані, отримані цим методом, якісно узгоджуються з результатами, отриманими методом МСВІ.

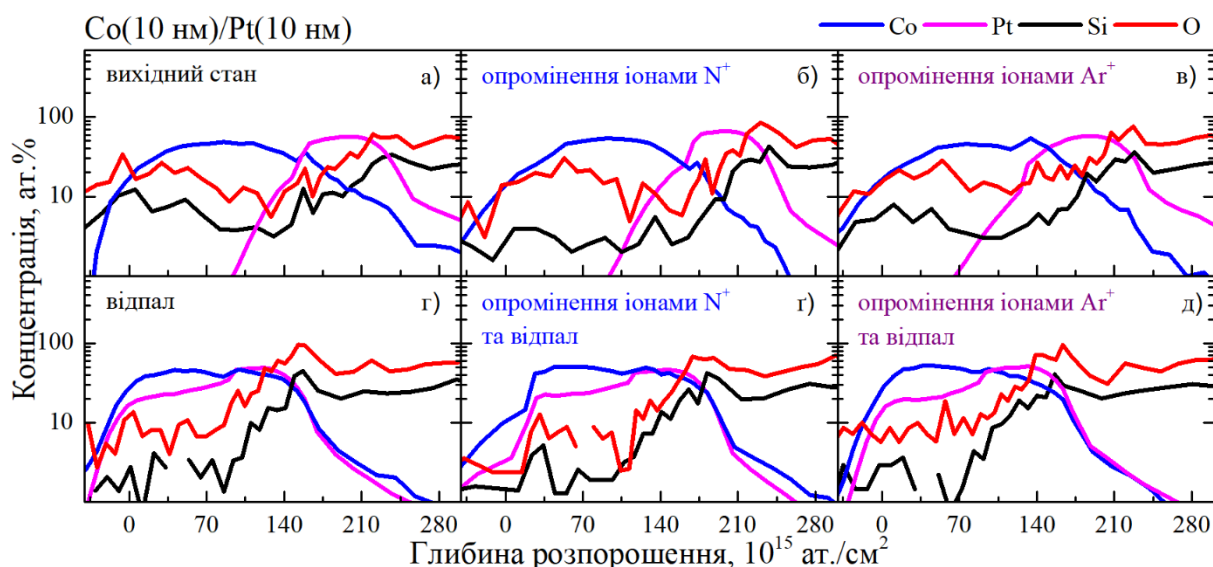


Рисунок 5.8 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки за температури 550 °C упродовж 30 хвилин (г) та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д), отримані методом аналізу розсіювання пружної віддачі

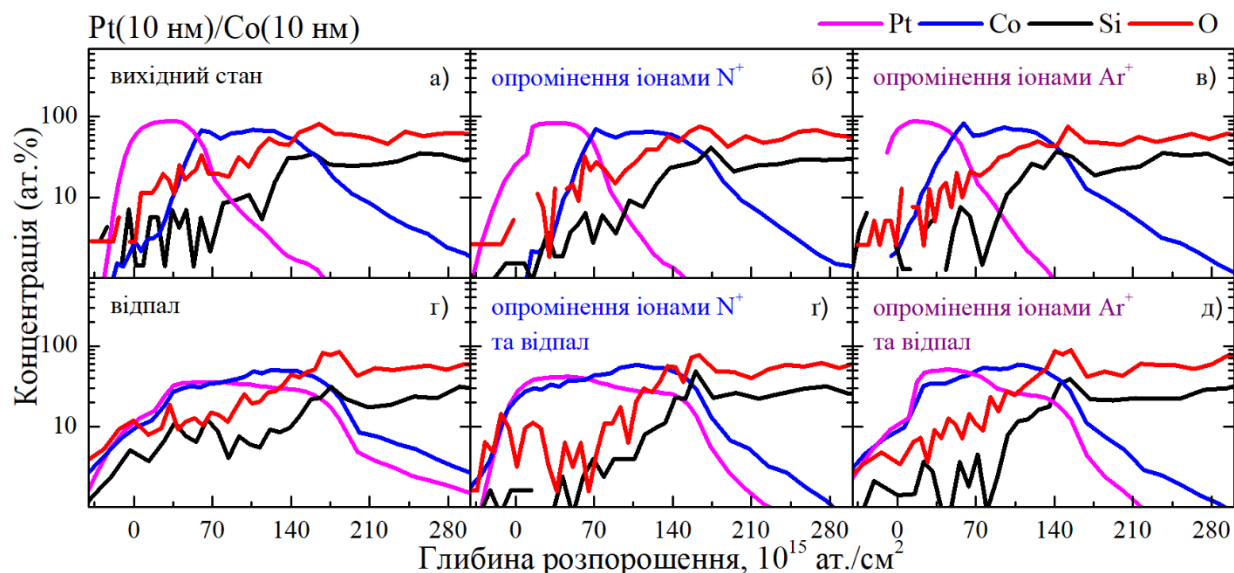


Рисунок 5.9 – Профілі розподілу хімічних елементів за товщиною плівкової композиції Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки за температури 550 °С упродовж 30 хвилин (г) та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д), отримані методом аналізу розсіювання пружної віддачі

Аналіз рівня концентрації атомів N та Ag у металевих шарах опромінених іонами досліджуваних плівкових композицій вказує на те, що вони знаходяться на рівні, що є меншим або рівним межі чутливості методу АРПВ (~0,1 ат.% для Ag та ~0,2 ат.% для N). Тому розподіл N та Ag не представлено на концентраційних профілях, отриманих методом аналізу розсіювання пружної віддачі (рис. 5.8 та 5.9).

Слід відзначити, що хоча отримані результати вказують на те, що кількість Ag чи N в металевих шарах плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt, опромінених відповідними іонами, не перевищує 0,2 ат.%, їх присутність з меншими концентраціями є цілком ймовірною.



### 5.1.3 Вплив опромінення іонами $N^+$ та $Ar^+$ , а також комплексної іонно-термічної обробки на магнітні властивості нанорозмірних плівкових композицій Pt/Co та Co/Pt

На рис. 5.10 та 5.11 наведено польові залежності намагніченості плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co після різних режимів обробки, отримані методом вібраційної магнітометрії.

Плівкові композиції, піддані обробці за всіма дослідженими режимами, характеризуються анізотропією магнітних властивостей з розташуванням осі легкого намагнічування паралельно площині плівкового матеріалу. Коерцитивна сила плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co у вихідному стані після осадження, значення якої виміряне в полі, прикладеному паралельно до площини зразка, становлять 25 Е (рис. 5.10 а) та 23 Е (рис. 5.11 а), відповідно.

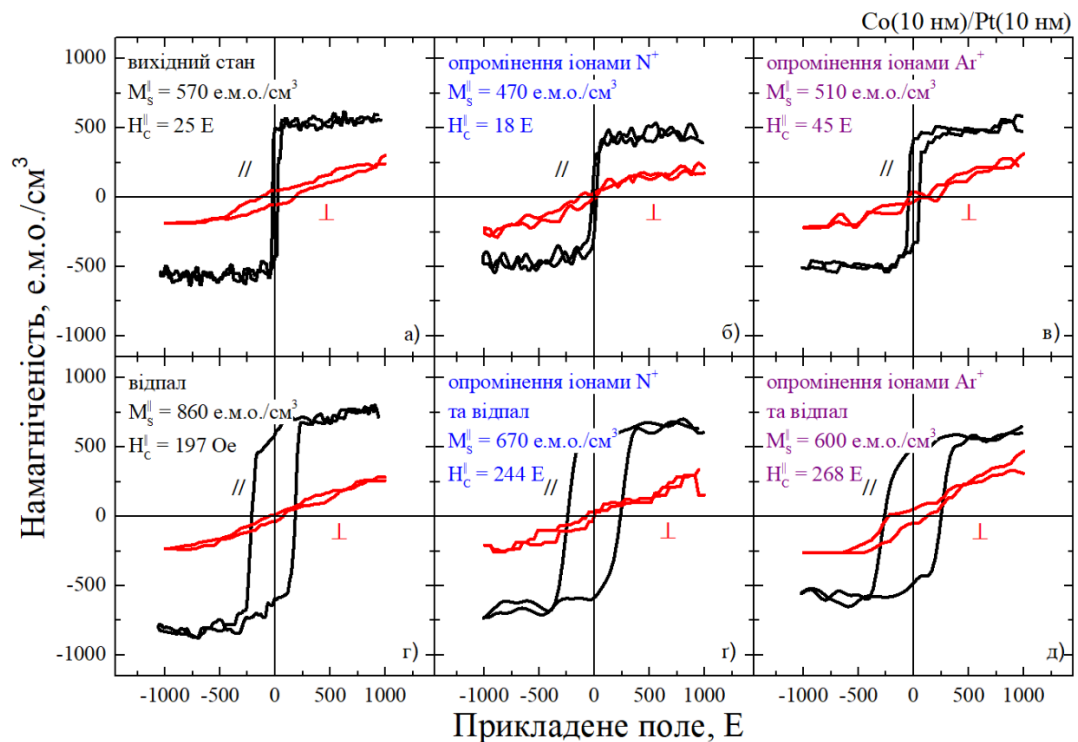


Рисунок 5.10 – Польові залежності намагніченості плівкової композиції Co(10 нм)/Pt(10 нм) у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки за температури 550 °С упродовж 30 хвилин (г) та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д)

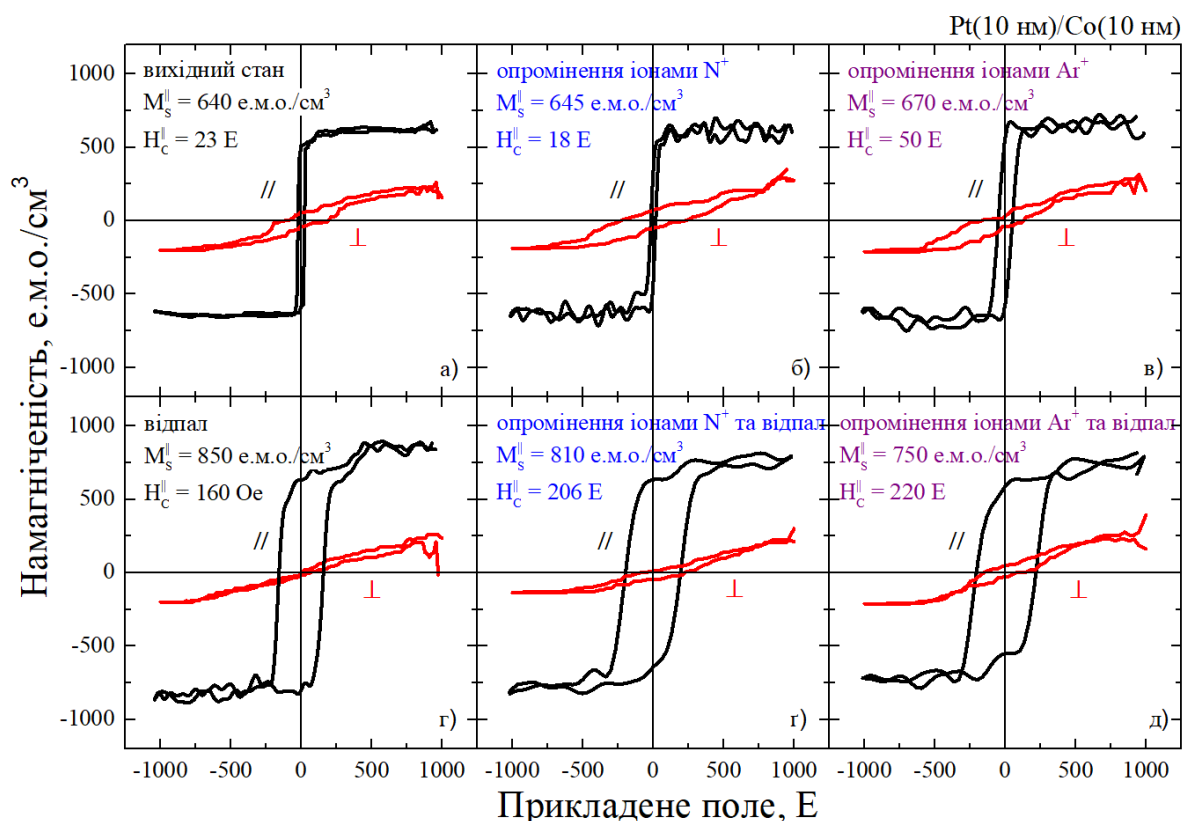


Рисунок 5.11 – Польові залежності намагніченості плівкової композиції  $\text{Pt}(10 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})$  у вихідному стані після осадження (а), після іонного опромінення (б, в), термічної обробки (г) за температури 550 °С упродовж 30 хвилин та після комплексної іонно-термічної обробки (г, д)

Внаслідок опромінення іонами  $\text{N}^+$  коерцитивна сила дещо зменшується до ~18 E для обох досліджених типів плівкових композицій (рис. 5.10 та 5.11). З іншого боку, опромінення іонами  $\text{Ag}^+$  сприяє збільшенню коерцитивної сили до 45 E (рис. 5.10) та 50 E (рис. 5.11) для плівкових композицій  $\text{Co}/\text{Pt}$  та  $\text{Pt}/\text{Co}$ , відповідно.

Збільшення коерцитивної сили обумовлено утворенням фази  $A1\text{-CoPt}$ , яка є більш магнітно-твердою порівняно з чистим  $\text{Co}$ , що наявний у зразках плівкових композицій у вихідному стані. Описана зміна магнітних властивостей також узгоджується з наведеним у підрозділі 5.1.1 даними, що підтверджують формування фази  $A1\text{-CoPt}$  внаслідок опромінення іонами  $\text{Ag}^+$ .

Значення ефективної намагніченості, отримане з вимірювань методом феромагнітного резонансу плівкових композицій у вихідному стані, є нижчим для випадку, коли Co використовується в якості верхнього шару плівкової композиції (рис. 5.12). Одним з можливих пояснень даного ефекту є шорсткість шару Pt, що сприяє зменшенню коефіцієнта розмагнічування шару Co у плівковій композиції Co/Pt. Іншим фактором, який може обумовлювати нижчу ефективну намагніченість плівкової композиції Co/Pt, є утворення тонкого шару оксиду Co на зовнішній поверхні, формування якого експериментально зафіксовано методом скануючої трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 5.5). Натомість, формування оксидного прошарку не спостерігалось для випадку плівкової композиції Pt/Co, в якій Pt є верхнім шаром, що забезпечує захист Co від окиснення.

Опромінення іонами  $N^+$  не впливає на значення ефективної намагніченості та ширину резонансної лінії (рис. 5.12). З іншого боку, опромінення іонами  $Ar^+$  сприяє зменшенню ефективної намагніченості та збільшенню ширини резонансної лінії (рис. 5.12) для плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co.

Хоча опромінення іонами призводить до уповільнення гомогенізації хімічного складу плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co та формування фази  $A1-CoPt$ , воно істотно впливає на магнітні властивості плівок.

Після одностадійного відпалу коерцитивна сила плівкових композицій Co/Pt (рис. 5.10 та 5.12) та Pt/Co (рис. 5.11 та 5.12) становить 197 Е та 160 Е, відповідно. Втім, попереднє опромінення іонами  $Ar^+$  комбіноване з подальшою термічною обробкою приводить до досягнення значно вищих значень коерцитивної сили: 268 Е (рис. 5.10 та 5.12) та 220 Е (рис. 5.11 та 5.12), відповідно.

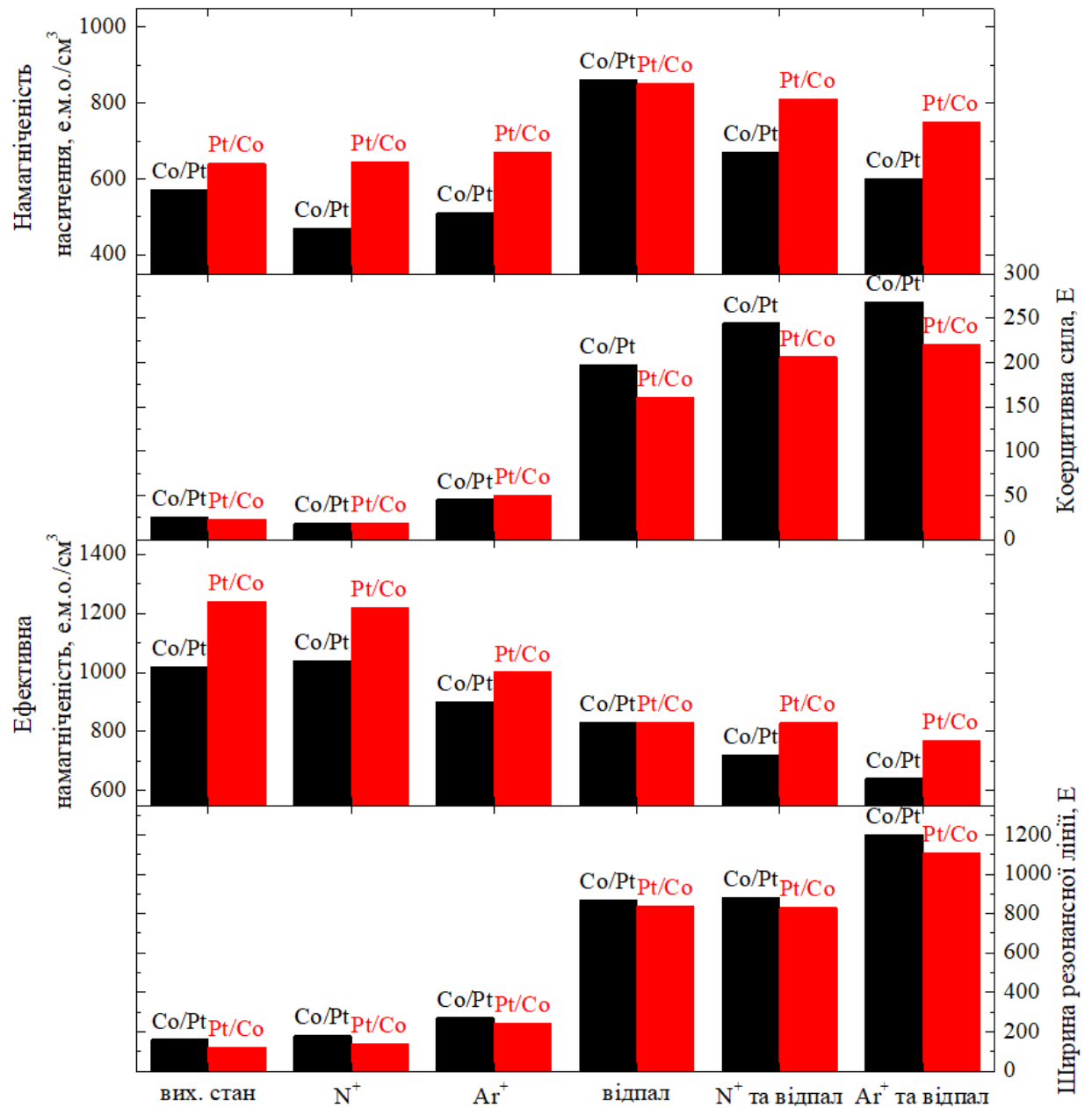


Рисунок 5.12 – Коерцитивна сила, виміряна в полі, прикладеному паралельно площині плівки, намагніченість насичення, ефективна намагніченість та ширина резонансної лінії плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані після осадження, після іонного опромінення, термічної обробки за температури 550 °C упродовж 30 хвилин та після комплексної іонно-термічної обробки

Коерцитивна сила опромінених іонами  $N^+$  та термічно-оброблених плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co (рис. 5.12) є вищою, ніж отримана для плівкових композицій у вихідному стані, але нижчою порівняно з попереднім опроміненням іонами  $Ar^+$ . Загалом, зміни магнітних характеристик, що спостерігаються після термічної обробки плівкових композицій Co/Pt та Pt/Co (як для випадку одностадійного відпалу, так і після комплексної обробки) обумовлено зміною структурно-фазового стану плівкового матеріалу: від початкової шаруватої конфігурації до формування фази  $A1-CoPt$ , яка характеризується вищою коерцитивною силою порівняно з чистим Co.

Результати експериментальних досліджень, наведені у підрозділі 5.1.1, переконливо свідчать про те, що Pt та Co не повною мірою вступають у взаємодію між собою і витрачаються на формування фази  $A1-CoPt$  в процесі термічного відпалу плівкових композицій, підданих попередній іонній обробці. Ймовірно, що присутність залишкової парамагнітної Pt між зернами феромагнітних залишкового Co та новоутвореної фази  $A1-CoPt$  сприяє пригніченню обмінної взаємодії між ними, що і пояснює підвищення коерцитивної сили. Для випадку опромінення іонами  $Ar^+$  цей ефект є більш вираженим, ніж для випадку опромінення іонами  $N^+$ , через більшу частку парамагнітної фази Pt, що залишається у складі плівкових композицій.

Згідно з результатами досліджень, наведеними у підрозділі 5.1.1, не виявлено помітного впливу порядку осадження шарів Co і Pt відносно підкладки на перебіг структурно-фазових перетворень під час обробки за дослідженими режимами. Однак спостерігається виражений вплив порядку осадження шарів на магнітні характеристики досліджуваних плівкових композицій. Виявлено, що для випадку, коли Pt є верхнім шаром плівкової композиції, намагніченість насичення у вихідному стані після осадження, після опромінення або термічної обробки є вищою, ніж для випадку використання Pt в якості нижнього шару (рис. 5.12). Натомість, коерцитивна сила виявляє зворотну залежність. Так значення коерцитивної сили є вищими для плівкової композиції Co/Pt після всіх досліджених режимів обробки. Варто

також зазначити, що для плівкової композиції Co/Pt найвище значення намагніченості насичення –  $860 \text{ е.м.о./см}^3$  (рис. 5.12) – спостерігається після одностадійного відпалу. Втім, для випадку застосування комплексної іонно-термічної обробки намагніченість насичення зменшується до  $670 \text{ е.м.о./см}^3$  (рис. 5.12) для зразків, опромінених іонами  $\text{N}^+$ , та до  $600 \text{ е.м.о./см}^3$  (рис. 5.12) для зразків, опромінених іонами  $\text{Ar}^+$ . Одночасно зі зниженням намагніченості насичення опромінення іонами плівкової композиції Co/Pt призводить до змін у формі польових залежностей намагніченості (рис. 5.12). Цей ефект не спостерігається для плівкової композиції Pt/Co.

Спектри феромагнітного резонансу (рис. 5.13) підтверджують висновки щодо характеру анізотропії магнітних властивостей, виявлені на основі аналізу даних, отриманих методом вібраційної магнітометрії.

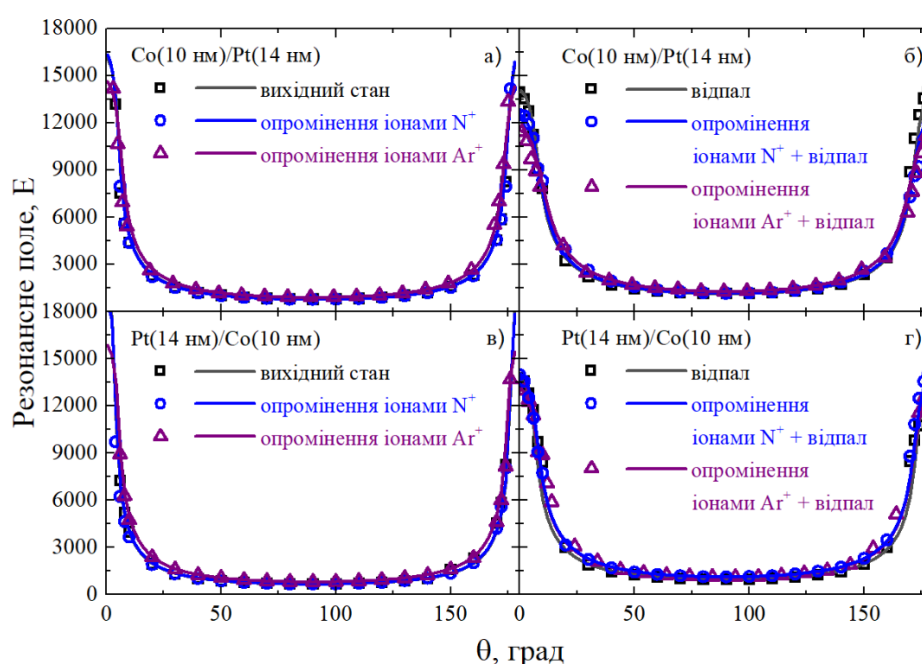


Рисунок 5.13 – Залежність резонансного поля від кута повороту  $\theta$ , виміряного відносно нормалі до поверхні плівкових композицій Co(10 нм)/Pt(10 нм) та Pt(10 нм)/Co(10 нм) у вихідному стані після осадження, після іонного опромінення, термічної обробки за температури  $550^\circ\text{C}$  упродовж 30 хвилин та після комплексної іонно-термічної обробки

Обидві досліджені плівкові композиції, піддані одностадійному відпалу, характеризуються практично однаковою ефективною намагніченістю та шириною лінії феромагнітного резонансу, що вказує на гомогенізацію хімічного складу плівкових композицій та формування фази  $A1-CoPt$  за всім об'ємом плівкового матеріалу. В той самий час, зниження ефективної намагніченості та збільшення ширини резонансної лінії після комплексної іонно-термічної обробки є більш вираженим для плівкової композиції  $Co/Pt$  порівняно з  $Pt/Co$ .

## 5.2 Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що опромінення іонами  $Ar^+$  з енергією 110 кеВ двошарових композицій  $Pt/Co$ , отриманих методом магнетронного розпорошення, приводить до ініціалізації розвитку дифузійних процесів в області вихідної межі поділу між шарами з формуванням в цій області фази  $A1-CoPt$  і, як наслідок, зростання коерцитивної сили на  $\sim 117\%$  (50 Е) порівняно з неопроміненими композиціями, тоді як в результаті опромінення іонами  $N^+$  з тією самою енергією такого ефекту не спостерігається, що пояснюється більшим радіусом та масою іонів  $Ar^+$  і, як наслідок, більшими зміщеннями атомів  $Pt$  і  $Co$  відносно положень рівноваги у кристалічній ґратці металевих шарів нанорозмірних композицій.

2. Показано, що попередня іонна обробка уповільнює перебіг процесів термічно-індукованих структурно-фазових перетворень порівняно з тими, що відбуваються в результаті одностадійного відпалу, через гальмування розвитку дифузійних процесів іонами  $N^+$  та  $Ar^+$ , імплантованими до металевих шарів плівкових композицій  $Co/Pt$  та  $Pt/Co$ .

3. Незважаючи на уповільнення процесів термічно-індукованих структурно-фазових перетворень, комплексна іонно-термічна обробка сприяє збільшенню коерцитивної сили плівкових композицій  $Co/Pt$  та  $Pt/Co$  на  $36\% - 38\%$  порівняно з тією, що досягнуто в результаті одностадійного

відпалу, що пов'язано з пригніченням обмінної взаємодії між феромагнітними зернами внаслідок наявності в їхніх границях залишкової парамагнітної Pt.

4. Послідовність осадження шарів плівкових композицій відносно підкладки (Co/Pt чи Pt/Co) не чинить істотного впливу на перебіг структурно-фазових перетворень, ініційованих попередньою іонною обробкою та наступним відпалом за температури 550 °C упродовж 30 хвилин, проте суттєво впливає на магнітні характеристики: плівкові композиції з верхнім шаром Pt характеризуються на ~15 % вищою намагніченістю насичення (750 е.м.о./см<sup>3</sup>), тоді як зразки з верхнім шаром Co забезпечують досягнення на ~21 % вищої коерцитивної сили (268 E).

5. Доведено, що комплексна попередня іонна та наступна термічна обробка є перспективним підходом до керування магнітними властивостями нанорозмірних плівкових композицій на основі Co-Pt, що розширює потенціал їхнього використання у сучасних високих технологіях наноелектроніки та спінтроніки.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Нанорозмірні плівкові матеріали на основі Co-Pt, що характеризуються високими коерцитивною силою та магнітно-кристалічною анізотропією, намагніченістю насичення, яку можливо варіювати в широких межах, та вираженою корозійною стійкістю, є перспективними для застосування в якості функціональних елементів пристроїв нанoeлектроніки та спінтроніки; перспективною однак недостатньо дослідженою залишається можливість формування даних матеріалів шляхом термічної активації дифузійних процесів і контрольованих ними структурно-фазових перетворень в нанорозмірних композиціях на основі окремих шарів Pt і Co.

2. Показано можливість формування магнітно-твердого матеріалу CoPt з коерцитивною силою до 450 E, обумовленою ближнім впорядкуванням його кристалічної структури, шляхом термічної обробки у вакуумі плівкових композицій Pt(14 нм)/Co(13 нм)/Ta(3 нм) у температурному інтервалі 450 °C – 550 °C; при цьому тривалості відпалу 30 хвилин достатньо для досягнення кінетично стабільних розподілу компонентів за товщиною та структурно-фазового стану матеріалу, збільшення тривалості обробки не приводить до їх зміни.

3. Послідовність нанесення шарів відносно підкладки в двошарових плівкових композиціях на основі Pt і Co має виражений вплив на розмір областей когерентного розсіювання шару Pt, швидкість дифузії Co до шару Pt і магнітні властивості плівкового матеріалу; зокрема для випадку композицій з верхнім шаром Co спостерігається більший розмір областей когерентного розсіювання Pt ( $11,8 \text{ нм} \pm 0,7 \text{ нм}$ ) порівняно з композицією із зворотним порядком нанесення шарів ( $9,9 \text{ нм} \pm 0,7 \text{ нм}$ ), що обумовлює досягнення нижчих до двох порядків величини ефективних коефіцієнтів дифузії Co до Pt за температур 150 °C – 250 °C, за яких дифузійні процеси розвиваються за домінуючим зернограничним механізмом, і, як наслідок, вищих на 23 % (197 E) та 9,3 % (820 E) значень коерцитивної сили та ширини лінії

феромагнітного резонансу, що обумовлено формуванням більш магнітно неоднорідної структури.

4. Встановлено, що відпал плівкових композицій Co/Au/Pt та Pt/Au/Co за температур 350 °C – 550 °C упродовж 30 хвилин приводить до розвитку термічно-індукованих змін структурно-фазового стану з утворенням фази  $A1$ -CoPt і дифузії Au, що супроводжується формуванням його сегрегаційних прошарків у границях зерен, на межі поділу з підкладкою та вільній поверхні; при цьому введення проміжного шару Au спричиняє збільшення коерцитивної сили на ~85 % (361 E) та ширини лінії феромагнітного резонансу на ~52 % (1230 E) порівняно зі значеннями, характерними для двошарових композицій, за рахунок ізоляції феромагнітних зерен немагнітним компонентом і пригнічення міжзеренної обмінної взаємодії.

5. Виявлено, що в композиціях Co/Au/Pt і Pt/Au/Co ефективні коефіцієнти дифузії Co до шару Pt за температур 150 °C – 250 °C та Pt до шару Co за температур 250 °C – 350 °C є до одного порядку вищими порівняно з двошаровими композиціями Co/Pt і Pt/Co, що свідчить про прискорення дифузійних процесів за домінуючим зернограничним механізмом і, як наслідок, контрольованої ними гомогенізації складу за товщиною плівкових композицій внаслідок введення додаткового шару Au.

6. Встановлено, що опромінення іонами  $Ar^+$  з енергією 110 кеВ двошарових композицій Pt/Co, отриманих методом магнетронного осадження, приводить до ініціалізації дифузійних процесів в області вихідної межі поділу між шарами з утворенням фази  $A1$ -CoPt і, як наслідок, збільшення коерцитивної сили на ~117 % (50 E) порівняно з неопроміненими композиціями; в той самий час опромінення іонами  $N^+$  з тією самою енергією не спричиняє подібного ефекту через менші радіус і масу іонів, що визначає менші зміщення атомів Pt і Co у кристалічній ґратці.

7. Попередня іонна обробка зумовлює уповільнення термічно-індукованих структурно-фазових перетворень в плівкових композиціях Co/Pt та Pt/Co через іони  $Ar^+$  і  $N^+$ , імплантовані до шарів металів, однак в поєднанні

з наступним термічним впливом сприяє збільшенню коерцитивної сили на 36 % – 38 % порівняно з тією, що досягається в процесі одностадійного відпалу, внаслідок пригнічення обмінної взаємодії між феромагнітними зернами через наявність у їхніх границях залишкової парамагнітної Pt.

8. Показано, що послідовність осадження шарів плівкових композицій відносно підкладки (Co/Pt чи Pt/Co) не чинить істотного впливу на перебіг структурно-фазових перетворень, ініційованих попередньою іонною обробкою та наступним відпалом за температури 550 °C упродовж 30 хвилин, однак суттєво впливає на магнітні характеристики матеріалу – плівкові композиції з верхнім шаром Pt характеризуються на ~15 % (750 е.м.о./см<sup>3</sup>) вищою намагніченістю насичення, а композиції з верхнім шаром Co мають на ~21% (268 E) вищу коерцитивну силу; дані результати підтверджують перспективність застосування комплексної попередньої іонної та наступної термічної обробки для керування магнітними властивостями нанорозмірних плівкових композицій на основі Co-Pt з метою їх практичного застосування в якості функціональних елементів приладів нанoeлектроніки та спінтроніки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Hafarov, A.; Prokopenko, O.; Sidorenko, S.; Makarov, D.; Vladymyrskyi, I. *L1<sub>0</sub> ordered thin films for spintronic and permanent magnet applications. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2020; с 73–94. DOI: [10.1007/978-94-024-2034-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-024-2034-0_4)
- [2] Hafarov, A. E.; Voloshko, S. M.; Kaidatzis, A.; Vladymyrskyi, I. A. Nanoscale materials for state-of-the-art magnetic memory technologies. *Uspehi Fiziki Metallov* **2021**, 22 (2), 175–203. DOI: [10.15407/ufm.22.02.175](https://doi.org/10.15407/ufm.22.02.175)
- [3] Cahn, R. W.; Editor-in-Chief: Massalski T. B.; Editors: Okamoto H.; Subramanian P. R.; Kacprzak L., *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed.; ASM International: Materials Park, Ohio, USA, 1990.
- [4] Okamoto, H. Co-Pt (Cobalt-Platinum). *Journal of Phase Equilibria* **2001**, 22 (5), 591. DOI: [10.1007/s11669-001-0087-x](https://doi.org/10.1007/s11669-001-0087-x)
- [5] Zhao, J.-C. The fcc/hcp phase equilibria and phase transformation in cobalt-based binary systems. *International Journal of Materials Research* **1999**, 90 (3), 223–232. DOI: [10.1515/ijmr-1999-900309](https://doi.org/10.1515/ijmr-1999-900309)
- [6] Kim, D.; Saal, J. E.; Zhou, L.; Shang, S.; Du, Y.; Liu, Z.-K. Thermodynamic modeling of fcc order/disorder transformations in the Co–Pt system. *Calphad* **2011**, 35 (3), 323–330. DOI: [10.1016/j.calphad.2011.04.005](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.04.005)
- [7] Okamoto, H. Supplemental literature review of binary phase diagrams: Au-La, Ce-Pt, Co-Pt, Cr-S, Cu-Sb, Fe-Ni, Lu-Pd, Ni-S, Pd-Ti, Si-Te, Ta-V, and V-Zn. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **2019**, 40 (5), 743–756. DOI: [10.1007/s11669-019-00760-w](https://doi.org/10.1007/s11669-019-00760-w)
- [8] Mohapatra, J.; Xing, M.; Elkins, J.; Liu, J. P. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 824, 153874. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.153874](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153874)
- [9] Sun, A.-C.; Yuan, F.-T.; Hsu, J.-H.; Lee, H. Y. Evolution of structure and magnetic properties of sputter-deposited CoPt thin films on MgO(111) substrates:

- Formation of the  $LI_1$  phase. *Scripta Materialia* **2009**, *61* (7), 713–716. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2009.06.011](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.06.011)
- [10] Toyama, R.; Kawachi, S.; Iimura, S.; Yamaura, J.-i.; Murakami, Y.; Hosono, H.; Majima, Y. Formation of  $LI_0$ -ordered CoPt during interdiffusion of electron-beam-deposited Pt/Co bilayer thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by rapid thermal annealing. *Materials Research Express* **2020**, *7* (6), 066101. DOI: [10.1088/2053-1591/ab934a](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab934a)
- [11] Withrow, S. P.; White, C. W.; Budai, J. D.; Boatner, L. A.; Sorge, K. D.; Thompson, J. R.; Kalyanaraman, R. Ion beam synthesis of magnetic Co–Pt alloys in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *260* (3), 319–329. DOI: [10.1016/s0304-8853\(02\)01322-7](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(02)01322-7)
- [12] Ohtake, M.; Ouchi, S.; Kirino, F.; Futamoto, M.  $LI_0$  ordered phase formation in FePt, FePd, CoPt, and CoPd alloy thin films epitaxially grown on MgO(001) single-crystal substrates. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (7), 07A708. DOI: [10.1063/1.3672856](https://doi.org/10.1063/1.3672856)
- [13] Ohtake, M.; Suzuki, D.; Futamoto, M. Characterization of metastable crystal structure for Co-Pt alloy thin film by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* **2014**, *115* (17), 17C116. DOI: [10.1063/1.4864139](https://doi.org/10.1063/1.4864139)
- [14] Makarov, D.; Liscio, F.; Brombacher, C.; Simon, J. P.; Schatz, G.; Maret, M.; Albrecht, M. CoPt alloy grown on the WSe<sub>2</sub>(0001) van der Waals surface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, *320* (12), 1858–1866. DOI: [10.1016/j.jmmm.2008.02.164](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.164)
- [15] Liscio, F.; Maret, M.; Meneghini, C.; Mobilio, S.; Proux, O.; Makarov, D.; Albrecht, M. Structural origin of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial CoPt<sub>3</sub> nanostructures grown on WSe<sub>2</sub>(0001). *Physical Review B* **2010**, *81* (12). DOI: [10.1103/physrevb.81.125417](https://doi.org/10.1103/physrevb.81.125417)
- [16] Rakshit, R. K.; Bose, S. K.; Sharma, R.; Budhani, R. C. Giant coercivity nanodots and fractals in CoPt films grown on (001) SrTiO<sub>3</sub> using pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* **2006**, *89* (20), 202511. DOI: [10.1063/1.2388859](https://doi.org/10.1063/1.2388859)

- [17] Zhang, Y. J.; Yang, Y. T.; Liu, Y.; Wang, Y. X.; Li, X. Y.; Wang, D. D.; Cao, J.; Yang, N. N.; Li, J.; Yang, S. Y.; Liu, Y. Q.; Wei, M. B.; Yang, J. H. Effects of annealing temperature, atomic composition, film thickness on structure and magnetic properties of CoPt composite films. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (2), 326–331. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.09.020](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.020)
- [18] Ewing, J.; Wang, Y.; Arnold, D. P. High-current-density electrodeposition using pulsed and constant currents to produce thick CoPt magnetic films on silicon substrates. *AIP Advances* **2018**, 8 (5), 056711. DOI: [10.1063/1.5007272](https://doi.org/10.1063/1.5007272)
- [19] Young Lee, T.; Su Son, D.; Ho Lim, S.; Lee, S.-R. High post-annealing stability in [Pt/Co] multilayers. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (21), 216102. DOI: [10.1063/1.4809130](https://doi.org/10.1063/1.4809130)
- [20] Toyama, R.; Kawachi, S.; Yamaura, J.-i.; Murakami, Y.; Hosono, H.; Majima, Y. Large coercivity of 13 kOe in  $L1_0$ -ordered CoPt on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by hydrogen annealing. *Japanese Journal of Applied Physics* **2022**. DOI: [10.35848/1347-4065/ac5108](https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac5108)
- [21] Geis, M. W.; Spector, S. J.; Grein, M. E.; Schulein, R. T.; Yoon, J. U.; Lennon, D. M.; Deneault, S.; Gan, F.; Kaertner, F. X.; Lyszczarz, T. M. CMOS-compatible all-Si high-speed waveguide photodiodes with high responsivity in near-infrared communication band. *IEEE Photonics Technology Letters* **2007**, 19 (3), 152–154. DOI: [10.1109/lpt.2006.890109](https://doi.org/10.1109/lpt.2006.890109)
- [22] Crisan, A.; Vasiliu, F.; Mercioniu, I.; Barthä, C.; Enculescu, M.; Crisan, O. Annealing-induced high ordering and coercivity in novel  $L1_0$  CoPt-based nanocomposite magnets. *Metals* **2018**, 8 (6), 466. DOI: [10.3390/met8060466](https://doi.org/10.3390/met8060466)
- [23] Zhang, X.; Zhang, F.; Zhang, Y.; Kou, Q.; Liu, Y.; Chen, L.; Wang, Y.; Zhang, Y. Evolution of micro-structure and magnetic properties in  $L1_0$  CoPt nanoparticles by Au addition. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2017**, 31 (8), 2553–2557. DOI: [10.1007/s10948-017-4479-5](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4479-5)
- [24] Sehdev, N.; Medwal, R.; S., A. Ag assisted evolution of ordered  $L1_0$  CoPt alloy nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 522, 85–89. DOI: [10.1016/j.jallcom.2012.01.090](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.090)

- [25] Manios, E.; Alexandrakakis, V.; Niarchos, D. Reduction of annealing temperature for the growth of the hard magnetic phase of CoPt in Cu/CoPt bilayers grown on Si(001). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, *316* (2), № e166-e168. DOI: [10.1016/j.jmmm.2007.02.075](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.075)
- [26] Mazalski, P.; Ohnouteck, L.; Sveklo, I.; Beran, L.; Kurant, Z.; Powroźnik, W.; Wawro, A.; Liedke, M. O.; Butterling, M.; Wagner, A.; Fassbender, J.; Hamrle, J.; Antoš, R.; Kletecka, V.; Veis, M.; Maziewski, A. Ultrathin Co films with Pt and Au covers – magnetic and structural properties driven by Ga<sup>+</sup> ion irradiation. *New Journal of Physics* **2021**, *23* (2), 023015. DOI: [10.1088/1367-2630/abde6d](https://doi.org/10.1088/1367-2630/abde6d)
- [27] Caesario, P.; Harumoto, T.; Nakamura, Y.; Shi, J. Effect of nitrogen incorporation on the ordering transformation of CoPt in CoPt/TiN bilayer films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *443*, 22–28. DOI: [10.1016/j.jmmm.2017.07.038](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.038)
- [28] Bonder, M. J.; Telling, N. D.; Grundy, P. J.; Faunce, C. A.; Shen, T.; Vishnyakov, V. M. Ion irradiation of Co/Pt multilayer films. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93* (10), 7226–7228. DOI: [10.1063/1.1557311](https://doi.org/10.1063/1.1557311)
- [29] Rettner, C. T.; Anders, S.; Baglin, J. E. E.; Thomson, T.; Terris, B. D. Characterization of the magnetic modification of Co/Pt multilayer films by He<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, and Ga<sup>+</sup> ion irradiation. *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (2), 279–281. DOI: [10.1063/1.1432108](https://doi.org/10.1063/1.1432108)
- [30] Hyndman, R.; Warin, P.; Gierak, J.; Ferré, J.; Chapman, J. N.; Jamet, J. P.; Mathet, V.; Chappert, C. Modification of Co/Pt multilayers by gallium irradiation – Part 1: The effect on structural and magnetic properties. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90* (8), 3843–3849. DOI: [10.1063/1.1401803](https://doi.org/10.1063/1.1401803)
- [31] Som, T.; Ghosh, S.; Tripathi, J. K.; Grötzschel, R.; Mäder, M.; Ganesan, V.; Gupta, A.; Kanjilal, D. Tuning magnetic properties of Co/Pt thin films using energetic ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2008**, *266* (8), 1542–1547. DOI: [10.1016/j.nimb.2007.11.066](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.11.066)

- [32] Maziewski, A.; Mazalski, P.; Kurant, Z.; Liedke, M. O.; McCord, J.; Fassbender, J.; Ferré, J.; Mougin, A.; Wawro, A.; Baczewski, L. T.; Rogalev, A.; Wilhelm, F.; Gemming, T. Tailoring of magnetism in Pt/Co/Pt ultrathin films by ion irradiation. *Physical Review B* **2012**, 85 (5). DOI: [10.1103/physrevb.85.054427](https://doi.org/10.1103/physrevb.85.054427)
- [33] Thi Be Lan, T.; Jane, H.-J.; Ding, W.-Y.; Huang, S.-Y.; Fang, L.-H.; Wu, J.-C.; Sun, A.-C. A. Huge giant-magnetoresistance of Co/Ru/L1<sub>1</sub>-CoPt multi-layer pseudo-spin valve. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 168441. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.168441](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168441)
- [34] Qiu, S.; Harumoto, T.; Nakamura, Y.; Shi, J. Magneto-transport properties of perpendicular magnetization CoPt/VO<sub>2</sub> bilayer films grown on glass substrate. *Surface and Coatings Technology* **2022**, 436, 128312. DOI: [10.1016/j.surfcoat.2022.128312](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128312)
- [35] Dong, Y. N.; Zhao, X. N.; Wang, W.; Chen, Y. X.; Bai, L. H.; Yan, S. S.; Tian, Y. F. Room temperature manipulation of exchange bias in magnetic heterojunctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2022**, 559, 169546. DOI: [10.1016/j.jmmm.2022.169546](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169546)
- [36] Gupta, S.; Rortais, F.; Ohshima, R.; Ando, Y.; Endo, T.; Miyata, Y.; Shiraishi, M. Approaching barrier-free contacts to monolayer MoS<sub>2</sub> employing [Co/Pt] multilayer electrodes. *NPG Asia Materials* **2021**, 13 (1). DOI: [10.1038/s41427-021-00284-1](https://doi.org/10.1038/s41427-021-00284-1)
- [37] Mahendra, A.; Gupta, P.; Granville, S.; Kennedy, J. Tailoring of magnetic anisotropy by ion irradiation for magnetic tunnel junction sensors. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 910, 164902. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.164902](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164902)
- [38] Li, Z. W.; Jiao, J. Y.; Luo, Z.; Ma, T. Y.; Qiao, L.; Wang, Y.; Wang, T.; Li, F. S. Microstructure and magnetic properties of exchange-coupled Co<sub>72</sub>Pt<sub>28</sub>/Pt/Co<sub>81</sub>Ir<sub>19</sub> composite media for perpendicular magnetic recording. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **2019**, 32 (7), 2229–2233. DOI: [10.1007/s10948-018-4953-8](https://doi.org/10.1007/s10948-018-4953-8)
- [39] Li, W.; Harumoto, T.; Nakamura, Y.; Shi, J. Primitive exchange coupling in CoPt/MnN layered structures: Exchange coupling established during deposition.



*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2021**, 538, 168331. DOI: [10.1016/j.jmmm.2021.168331](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168331)

[40] Liang, M.; Song, Y.; Yuan, J.; Chen, H.; Chen, J.; Che, R.; Zhang, J.; Wu, Y.; Luo, Y.; Wang, N. Annealing temperature dependence of the bulk spin–orbit torque in CoPt film. *Applied Physics Letters* **2023**, 123 (23). DOI: [10.1063/5.0174343](https://doi.org/10.1063/5.0174343)

[41] Liu, L.; Zhou, C.; Zhao, T.; Yao, B.; Zhou, J.; Shu, X.; Chen, S.; Shi, S.; Xi, S.; Lan, D.; Lin, W.; Xie, Q.; Ren, L.; Luo, Z.; Sun, C.; Yang, P.; Guo, E.-J.; Dong, Z.; Manchon, A.; Chen, J. Current-induced self-switching of perpendicular magnetization in CoPt single layer. *Nature Communications* **2022**, 13 (1). DOI: [10.1038/s41467-022-31167-w](https://doi.org/10.1038/s41467-022-31167-w)

[42] Farias, W. S.; Santece, I. A.; Coura, P. Z. The influence of curved surfaces on the propagation of skyrmions in a magnetic racetrack. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2023**, 170386. DOI: [10.1016/j.jmmm.2023.170386](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170386)

[43] Gong, R.; Wang, Y.; Li, J.; Cao, J.; Yu, R.; Wang, Y.; Tai, R. Artificial single skyrmion and biskyrmion states achieved in magnetic nanodot pairs by micromagnetic simulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2023**, 170565. DOI: [10.1016/j.jmmm.2023.170565](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170565)

[44] Fan, T.; Khang, N. H. D.; Nakano, S.; Hai, P. N. Ultrahigh efficient spin orbit torque magnetization switching in fully sputtered topological insulator and ferromagnet multilayers. *Scientific Reports* **2022**, 12 (1). DOI: [10.1038/s41598-022-06779-3](https://doi.org/10.1038/s41598-022-06779-3)

[45] Beke, D. L.; Kaganovskii, Y.; Katona, G. L. Interdiffusion along grain boundaries – Diffusion induced grain boundary migration, low temperature homogenization and reactions in nanostructured thin films. *Progress in Materials Science* **2018**, 98, 625–674. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.001)

[46] Herzig, C.; Mishin, Y. Grain boundary diffusion in metals. *Diffusion in Condensed Matter*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; p 337–366. DOI: [10.1007/3-540-30970-5\\_8](https://doi.org/10.1007/3-540-30970-5_8)

[47] Ghosh, S.; Chaudhuri, C. B.; Sanyal, B.; Mookerjee, A. Effect of short-range order on electronic and magnetic properties of disordered Co-based alloys. *Journal*

- of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 234 (1), 100–113. DOI: [10.1016/s0304-8853\(01\)00162-7](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(01)00162-7)
- [48] Reichel, L.; Fähler, S.; Schultz, L.; Leistner, K. Initial preorder as condition for  $Ll_0$  ordering in ultrathin CoPt films. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114 (9), 093909. DOI: [10.1063/1.4820520](https://doi.org/10.1063/1.4820520)
- [49] Smirnov, S. I.; Komogortsev, S. V. Magnetization curves of randomly oriented ferromagnetic single-domain nanoparticles with combined symmetry of magnetic anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, 320 (6), 1123–1127. DOI: [10.1016/j.jmmm.2007.10.029](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.10.029)
- [50] Jin, H.; Miyazaki, T. Magnetic anisotropy. *The Physics of Ferromagnetism*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; p. 205–243. DOI: [10.1007/978-3-642-25583-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-25583-0_5)
- [51] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Crc Handbook of Chemistry and Physics)*, 80th ed; CRC, 1999.
- [52] Kaye, G. W.; Laby, T. H. *Tables of Physical and Chemical Constants: And Some Mathematical Functions*; Wiley & Sons, Incorporated, John, 1995.
- [53] Tiwari, G. P.; Mehrotra, R. S. Diffusion and melting. *Defect and Diffusion Forum* **2008**, 279, 23–37. DOI: [10.4028/www.scientific.net/ddf.279.23](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.279.23)
- [54] Hart, E. W. On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica* **1957**, 5 (10), 597. DOI: [10.1016/0001-6160\(57\)90127-x](https://doi.org/10.1016/0001-6160(57)90127-x)
- [55] Thompson, C. V. Grain growth in thin films. *Annual Review of Materials Science* **1990**, 20 (1), 245–268. DOI: [10.1146/annurev.ms.20.080190.001333](https://doi.org/10.1146/annurev.ms.20.080190.001333)
- [56] Hall, P. M.; Morabito, J. M. A formalism for extracting diffusion coefficients from concentration profiles. *Surface Science* **1976**, 54 (1), 79–90. DOI: [10.1016/0039-6028\(76\)90089-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90089-3)
- [57] Fisher, J. C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *Journal of Applied Physics* **1951**, 22 (1), 74–77. DOI: [10.1063/1.1699825](https://doi.org/10.1063/1.1699825)

- [58] Whipple, R. T. P. CXXXVIII. Concentration contours in grain boundary diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1954**, 45 (371), 1225–1236. DOI: [10.1080/14786441208561131](https://doi.org/10.1080/14786441208561131)
- [59] Ziegler, J. F.; Ziegler, M. D.; Biersack, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2010**, 268 (11-12), 1818–1823. DOI: [10.1016/j.nimb.2010.02.091](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091)
- [60] Seo, O.; Kim, J.; Hiroi, S.; Song, C.; Kumara, L. S. R.; Tayal, A.; Chen, Y.; Kobayashi, H.; Kitagawa, H.; Sakata, O. Lattice constant, bond-orientational order, and solid solubility of PdPt bimetallic nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2018**, 113 (7), 071907. DOI: [10.1063/1.5040661](https://doi.org/10.1063/1.5040661)

## ПОДЯКИ

Висловлюю свою щирю вдячність всім, хто сприяв реалізації цієї дисертації.

Насамперед, я хочу висловити **особливу вдячність** своєму науковому керівникові д. ф.-м. н. І.А. Владимирському за його неоціненну допомогу, поради та постійну підтримку протягом усього періоду роботи над дисертацією.

Також висловлюю вдячність колегам по кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПП ім. Ігоря Сікорського д. ф.-м. н., проф. С.М. Волошко, к. т. н. А.П. Бурмаку, к. т. н. А.К. Орлову, PhD І.О. Круглову, к. ф.-м. н. Ю.В. Яворському за створення сприятливої і доброзичливої робочої атмосфери, можливість обговорити отримані результати у фаховій спільноті та перейняти неоціненний досвід.

Також хочу висловити свою вдячність Dr. D. Makarov (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, ФРН), д. ф.-м. н. В.О. Голубу (Інститут магнетизму ім. В.Г. Бар'яхтара НАН України), PhD О.В. Дубіковському (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України), к. ф.-м. н. А.В. Боднаруку (Інститут фізики НАН України) за значну допомогу у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні отриманих результатів та підготовку спільних публікацій.

Окрема подяка моїй родині та близьким за їхню любов, розуміння та моральну підтримку у цей важливий для мене період.