# МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

# ВЛАСЕНКО ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.793.8; 316.8

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

## ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe I Ge

01.04.07 – Фізика твердого тіла Фізико-математичні науки

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

О.В. Власенко

Науковий керівник:

Однодворець Лариса Валентинівна, д.ф.-м.н., професор

#### АНОТАЦІЯ

**Власенко О. В.** Електрофізичні і магніторезистивні властивості плівкових сплавів на основі Fe і Ge. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2021.

У дисертаційній роботі вирішена важлива проблема фізики тонких плівок стосовно фізичних процесів у плівкових сплавах на основі Fe i Ge та їх взаємозв'язку з електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями.

Мета роботи полягала у встановленні взаємозв'язку між фазовим складом та електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями плівок германідів металів нанорозмірної товщини, сформованих методом пошарової конденсації Fe i Ge з подальшою термообробкою.

У дисертаційній роботі проаналізовано вплив температури і товщини шарів (концентрації атомів окремих компонент) на структурно-фазовий стан плівкових матеріалів, сформованих методом пошарової конденсації; вивчено температурну і розмірну залежності питомого опору та ТКО плівкових систем на основі Fe i Ge, а також додатково для кращого розуміння фізики процесів, плівок на основі Cu або Cr i Ge; проведені дослідження ГМО і АМО та ефект Холла в плівках германідів заліза з точки зору їх практичного застосування як чутливих елементів сенсорної електроніки та інформаційних приладів.

Відповідно до поставленої мети та задач досліджень були застосовані такі методи отримання і дослідження плівок на основі Fe і Ge: пошарова вакуумна конденсація металів методом термічного випаровування; просвітлювальна електронна мікроскопія (ПЕМ) високої роздільної здатності та електронографія; енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (ЕДА); високоточна ТКО і магнітоопору резистометрія ДЛЯ вимірювання 3 використанням автоматизованих систем управління експериментом; вимірювання магнітооптичного ефекту Керра (МОКЕ); рентгенівська спектроскопія.

Показано, що одношарові плівки Ge за відносно низьких температур мають аморфну структуру і за певної температури ( $T_{B} = 580-620$  K) кристалізуються. Залежно від температури термообробки і концентрації атомів заліза в плівкових системах можуть сформуватися магнітні фази FeGe<sub>2</sub>, FeGe i FeGe<sub>2</sub>. Двошарові плівки Ge(20 – 30 нм)/Fe(20 – 30 нм)/П у невідпаленому і відпаленому стані мають кристалічну структуру. У першому випадку формується незначна кількість аморфного GeO<sub>2</sub> (a-GeO<sub>2</sub>). У тришарових плівкових системах системах Fe(10)/Ge(x)/Fe(15)/П, Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П і Fe(5)/Ge(x)/Fe(5)/П за x = 5 – 40 нм товщина окремих шарів була вибрана таким чином, щоб розглянути варіанти різного співвідношення загальної концентрації атомів окремих компонент, а саме: c<sub>Fe</sub> < c<sub>Ge</sub>; c<sub>Fe</sub>  $\cong$  c<sub>Ge</sub> і c<sub>Fe</sub> > c<sub>Ge</sub>, з метою можливості отримання різних фаз германідів заліза, які можна зафіксувати відповідно до діаграми стану. Під час відпалювання тришарових систем Fe/Ge/Fe/П за c<sub>Fe</sub> < c<sub>Ge</sub> утворюється т.р. Ge(Fe), на основі якого формуються германіди заліза із середнім розміром кристалітів L<sub>cep</sub>  $\cong 15 - 25$  нм.

Установлено, що характерною особливістю температурних залежностей питомого опору  $\rho(T)$  і термічного коефіцієнта опору  $\beta(T)$  для систем, сформованих на основі двошарових плівок Ge(30 – 40 нм)/Fe(30 – 70 нм)/П (П – підкладка) є велике значення питомого опору і, відповідно, відносно мале значення ТКО, що можна пояснити утворенням твердих розчинів атомів Ge в шарі Fe – т.р. Fe(Ge).

Для температурних залежностей питомого опору і ТКО плівкових систем  $Fe(10 - 20 \text{ нм})/Ge(10 - 20 \text{ нм})/Fe(10 - 20 \text{ нм})/\Pi$  (у вихідному стані), відпалених до  $T_B = 800 \text{ K}$ , на першому циклі нагрівання характерна незначна зміна питомого опору в температурному інтервалі 300 - 600 K, що пояснюється відсутністю дефектів. При температурі від 600 K до 800 K відбувається різке зниження питомого опору, яке свідчить про продовження процесів фазоутворення. Наступні цикли нагрівання — охолодження однакові, що вказує на стабілізацію електрофізичних властивостей. На основі температурних залежностей визначена температура переходу плівки з аморфного стану в кристалічний  $T_{a\to\kappa} = 560$  —

590 К залежно від товщини зразка. Для плівок германідів заліза Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe і FeGe<sub>2</sub> термічний коефіцієнт опору має величину  $\beta = (3-12) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , що свідчить про високу термічну стабільність плівкових систем.

Дослідження терморезистивних властивостей плівок Ge/Fe/П та додаткові дослідження на прикладі систем Ge/Cu/П і Ge/Cr/П вказують на те, що плівки такого типу мають відносно великий питомий опір  $\rho \cong (0, 1 - 2, 0) \cdot 10^{-6}$  Ом м і низький ТКО:  $\beta$  (Ge/Fe)  $\cong (5, 8 - 6, 2) \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>,  $\beta$  (Ge/Cu)  $\cong (-5, 6) - (6, 8) \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> і  $\beta$  (Ge/Cr)  $\cong (-2, 8) - (3, 3) \cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup> в інтервалі товщин  $\Delta d_{Fe} = 20 - 40$  нм;  $\Delta d_{Cr} = 30 - 50$  нм;  $\Delta d_{Cu} = 30 - 80$  нм і  $\Delta d_{Ge} = 20 - 80$  нм, що не тільки засвідчує високу термічну стабільність, а й відповідає вимогам до матеріалів омічних контактів.

У дисертаційній роботі розглянутий фізичний механізм провідності, який може мати місце в нанорозмірних плівкових системах на основі металу і напівпровідника, а саме екситонний механізм провідності, коли за певних умов в двошарових плівках утворюються екситони Ваньє – Мотта (В-М) – атомноподібні квазічастинки, що складаються з електрона і дірки, зв'язаних кулонівською взаємодією. У роботі проведена оцінка внеску екситонів В-М у загальний опір двошарової плівкової системи Fe/Ge/П. Отримано, що екситони утворюються на основі 4 % електронів провідності.

Порівняння експериментальних і розрахункових величин прямого і зворотного струмів та зворотної напруги дає відхилення між даними від 5,4 % до 9,8 % при зростанні зовнішньої прямої напруги від 0 В до 3 В, що пояснюється неповним урахуванням в одновимірній моделі ефектів поверхневої генерації і рекомбінації носіїв заряду у двокомпонентних плівках.

Установлено, що на характер розмірної і температурної залежностей сталої Холла (СХ) впливають зонна структура (природа) зразка, механізми розсіювання електронів провідності на магнітних моментах і процеси розсіювання, пов'язані із спін-орбітальною взаємодією. Зменшення величини СХ від 11 · 10<sup>-9</sup> до 6 · 10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл при збільшенні температури відпалювання плівкових зразків на основі Fe і Ge можна пояснити процесами фазоутворення в системах (формування магнітних фаз Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe та FeGe<sub>2</sub>). Проведена оцінка концентрації носіїв заряду в системах на основі Fe і Ge. Одержано, що концентрація носіїв заряду у двошарових плівках Fe(20 – 30 нм)/Ge(20 – 30 нм)/П складає  $(2,5 - 4,0) \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  (450 K) і  $(1,8 - 3,2) \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$  (570 K).

Дослідження магніторезистивних і магнітооптичних властивостей плівкових систем на основі Fe і Ge сказують на те, що максимальні значення ГМО = 0,28–0,40 % спостерігаються за кімнатної температури у відпалених до T = 1070 K системах Fe/Ge/Fe/П із товщиною немагнітного шару  $d_{Ge} = 25-40$  нм ( $c_{Ge} = 60-68$  ат.%). Зростання величини MO, зокрема і ГМО, пояснюється утворенням за певних умов (концентрації і температурі) магнітних фаз германідів заліза Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe та FeGe<sub>2</sub> в усьому об'ємі зразка.

Дослідження магнітооптичних властивостей плівкових систем методом МОКЕ свідчать про їх залежність від фазового складу, що обумовлює зміну коерцитивності та її анізотропію при фазових переходах і залежність величини поля насичення від товщини немагнітного шару. Установлено, що в системах на основі плівок Fe і Ge спостерігається залежність кута Керра від індукції магнітного поля у вигляді прямокутної петлі гістерезису, що свідчить про реалізацію двох магнітних станів і швидкодію чутливих елементів приладів на основі германідів у магнітному полі.

Розглянуті властивості плівок нітриду вуглецю CN<sub>x</sub> як матеріалів захисних шарів чутливих елементів сенсорної електроніки на основі германідів та силіцидів металів. Тонкі плівки нітридів вуглецю (CN<sub>x</sub>) мають перспективний промисловий потенціал, оскільки характеризуються хімічною інертністю, низьким коефіцієнтом тертя, високою твердістю та еластичністю. Для вивчення структури зразків був застосований метод просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності. Показано, що щільність плівки зменшується із зменшенням температури підкладки та збільшенням товщини плівки.

Ключові слова: плівкові системи на основі Fe і Ge, пошарова конденсація, тверді розчини, германіди заліза, фазоутворення, термічний коефіцієнт опору, магнітоопір, ГМО, ефект Керра, стала Холла.

#### Список публікацій за темою дисертації

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

1. Фазовий склад і терморезистивні властивості плівкових систем на основі Ge/Fe і Ag/Fe / **О.В. Власенко**, О.В. Пилипенко, Л.В. Однодворець // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т. 10, № 3. – С. 511–518.

2. Фазовий склад і магніторезистивні властивості тришарових плівок Fe/Ge/Fe / **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко // Металофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. – С.1639–1647.

3. Магнеторезистивні та магнетооптичні властивості плівкових систем із можливим спін-залежним розсіянням електронів (огляд) / І.Ю. Проценко, І.В. Чешко, Л.В. Однодворець, Д.М. Кондрахова, О.В. Пилипенко, Ю.М. Шабельник, **О.В. Власенко** // Успехи физ мет. – 2013. – Т. 14. – С.229 – 255.

4. The phase transformations and magnetoresistive properties of diluted solid solutions based on Fe and Ge atoms / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, N.I. Shumakova // J. Nano- Electron. Phys. – 2014. – V. 6. – P. 02025-1-4.

5. Structure and physical characteristics of ohmic contacts based on Fe and Ge films / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 4. – P. 130-133.

6. Soft X-ray emission spectroscopy used for the characterization of a-C and CNx thin films / S.A. Nepijko, A. Chernenkaya, K. Medjanik, S.V. Chernov, M Klimenkov, **O.V. Vlasenko**, S.S. Petrovskaya, L.V. Odnodvorets, Ya.V. Zaulichnyy, G. Schönhense // Thin solid films. – 2015. – V. 577. – P. 109-113.

Magnetoresistive and magnetooptical properties of double-component film alloys based on iron / O.V. Vlasenko, O.P. Tkach, N.I. Shumakova, L.V. Odnodvorets // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V.10, №4. – P.04016-1-4.

#### 2. Наукові праці апробаційного характеру

8. Власенко О.В. Властивості плівок германідів заліза як елементів сенсорної електроніки / **О.В. Власенко**, О.О. Подопригора, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2020». Матеріали та програма науково-технічної конференції.– Суми:

СумДУ.-2020.-С. 106.

9. Vlasenko O.V. Coercivity of film materials based on Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, N.M. Zakharchenko, L.V. Odnodvorets // «International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» – Ivano-Frankivsk: PrNU. – 2017. – P. 132.

10. Власенко О.В. Магнітооптичні властивості плівкових матеріалів на основі Fe і Ge як чутливих сенсорних елементів / **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 126.

11. Власенко О.В. Електричні властивості матеріалів плівкових омічних контактів на основі Fe, Cu, Cr і Ge / **О.В. Власенко,** Н.М. Захарченко, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції.– Суми: СумДУ. – 2017. – С. 124.

12. Protsenko S.I. The properties of metal/semiconductor films us thermoresistor elements and contact structure / S.I. Protsenko, L.V. Odnodvorets, O.V. Vlasenko // 9th International Conference. – Zakopane, Poland. – 2015. – P. 130 – 133.

13. Власенко О.В. Електричні властивості матеріалів контактів на основі плівок Fe i Ge / **О.В. Власенко**, О.П. Кошіль, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2014». Матеріали та програма науково-технічної конференції. Суми: СумДУ. – 2014. – С. 170-171.

14. Власенко О.В. Магнітооптичні властивості приладових структур феромагнетик/напівпровідник / **О.В. Власенко**, С.В. Стельмах, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2013». Матеріали та програма науково-технічної конференції.– Суми: СумДУ. – 2013. – С. 127.

15. Удод Ю.С. Чутливий елемент датчика магнітного поля на основі плівок Fe і Ge / Ю.С. Удод, **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2013». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2013. – С. 126.

16. Kondrakhova D.M. Magnetoresistive and magneto-optical properties of nanoscale thin film systems / D.M. Kondrakhova, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, **O.V. Vlasenko** // International research and ractice conference

«Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2013). - Bukovel. - 2013. - P. 124.

17. Nepijko S. Electrophysical, magnetoresistivity and magneto-optical properties of multilayer materials based on nanocrystalline and amorphous films / S. Nepijko, L.V. Odnodvorets, O.V. Pylypenko, A.I. Saltykova, O.P. Tkach, **O.V. Vlasenko** // Inetrnational Conference «Nanomaterials: Application and Properties, NAP-2012». -2012. - V.1. - P. 01001-1-4.

18. Власенко О.В. Фазовий склад, магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових систем на основі Со і Ад та Fe і Ge / **О.В. Власенко**, З.М. Макуха, Ю.М. Шабельник, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко // Тези доповідей 6-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій», – Запоріжжя: ЗНТУ. – 2012. – С. 323-324.

19. Власенко О.В. Магніторезистивні властивості приладових плівкових систем на основі Fe та Ge / **О.В. Власенко**, Ю.С. Удод, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2012». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2012. – С. 121.

20. Власенко О.В. Фазовий склад і терморезистивні властивості приладових плівкових структур на основі Fe i Ge / **О.В. Власенко**, А.В. Шевченко, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2011». Матеріали та програма науково-технічної конференції. Суми: СумДУ. – 2011. – С. 105.

21. Власенко О.В. Електрофізичні і магніторезистивні властивості наноструктурованих плівкових матеріалів / **О.В. Власенко**, Д.М. Кондрахова, Л.В. Однодворець, О.В. Пилипенко, І.Ю. Проценко, О.П. Ткач, Ю.М. Шабельник //V Міжнародна конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Харків: ХНУ. – 2011. – С. 304-309.

22. Великодний Д.В. Автоматизовані системи для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів / Д.В. Великодний, **О.В. Власенко**, О.В. Пилипенко, К.В. Тищенко // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2011». – Ужгород. – 2011. – С. 153.

#### **SUMMARY**

**Vlasenko O. V.** Electrophysical and magnetoresistive properties of the film alloys based on Fe and Ge. Manuscript.

Ph. D. thesis submitted for the degree of physical and mathematical candidate (doctor of philosophy), specialty 01.04.07 – Solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2019.

In the thesis the important problem of thin films physics concerning physical processes in film alloys on the basis of Fe and Ge and their correlation with electrophysical, magnetoresistive and magnetooptical properties is solved.

The aim of the work was to establish the relationship between the phase composition and electrophysical, magnetoresistive and magneto-optical properties of nanometer-thick germanide metal films formed by the layer-by-layer condensation method of Fe and Ge with subsequent annealing.

In the thesis the influence of temperature and layers thickness (atoms concentration of separate components) on a structural-phase state of the film materials formed by by the layer-by-layer condensation method is analyzed; the temperature and dimensional dependences of resistivity and TCR of film systems based on Fe and Ge, and also in addition for the better understanding of physics processes, films based on Cu or Cr and Ge are studied; GMR and AMR studies and the Hall effect in iron germanide films in terms of their practical application as sensitive elements of sensor electronics and information devices.

In accordance with the aim and research objectives, the following methods were used to obtain and study films based on Fe and Ge: layer-by-layer vacuum condensation of metals by thermal evaporation; high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and electrography; energy dispersive X-ray microanalysis (EDA); high-precision resistometry for measuring solid waste and magnetoresistance using automated experimental control systems; measurement of magneto-optical Kerr effect (MOKE); X-ray spectroscopy. It is established that a characteristic feature of the temperature dependences of the resistivity  $\rho$ (T)and the thermal resistance coefficient  $\beta$ (T) for systems formed on the basis of two-layer films Ge (30 - 40 nm) / Fe (30 - 70 nm) / S (S - substrate ) is a large value of resistivity and, accordingly, a relatively small value of TCR, which can be explained by the formation of solid solutions of Ge atoms in the Fe layer – s.s. Fe (Ge).

It is shown that single-layer Ge films have an amorphous structure at relatively low temperatures and crystallize at a certain temperature ( $T_B = 580-620$  K). Depending on the heat treatment temperature and the concentration of iron atoms in the film systems, magnetic phases of FeGe<sub>2</sub>, FeGe and FeGe<sub>2</sub>.can be formed. Two-layer films Ge(20-30 nm)/Fe (20-30 nm)/S (S - substrate) in the annealed and annealed state have a crystalline structure. In the first case, a small amount of amorphous GeO<sub>2</sub> (a-GeO<sub>2</sub>) is formed. In three-layer film systems, the Fe(10)/Ge(x)/Fe(15)/S, Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/S and Fe(5)/Ge(x)/Fe(5)/S systems at x = 5 - 40 nm, the thickness of the individual layers was chosen so as to consider options for different ratios of the total concentration of atoms of the individual components, namely:  $c_{Fe} < c_{Ge}$ ;  $c_{Fe} \cong c_{Ge}$  i  $c_{Fe} > c_{Ge}$ , in order to be able to obtain different phases of iron germanides, which can be recorded according to the state diagram. During annealing of three-layer Fe/Ge/Fe/S systems at the  $c_{Fe} < c_G$ , the solid solution Ge(Fe), based on of which iron germanides with an average crystallite size  $L_{av} \cong 15 - 25$  nm are formed.

It is established that a characteristic feature of the temperature dependences of the resistivity  $\rho$  (T) i thermal coefficient of resistance  $\beta$  (T) for systems formed based on two-layer films Ge(30-40 nm)/Fe(30-70 nm)/S is a large value of resistivity and, accordingly, a relatively small value of TCR, which can be explained by the formation of solid solutions of Ge atoms in the Fe layer – s.s. Fe(Ge).

For temperature dependences of resistivity and TCR of film systems Fe(10-20 nm)/Ge(10-20 nm)/Fe (10-20 nm)/S (in the initial state), annealed to  $T_{an} = 800 \text{ K}$ , on the first cycle heating is characterized by a slight change in resistivity in the temperature range 300 - 600 K, due to the absence of defects. At a temperature from 600 K to 800 K there is a sharp decrease in resistivity, which indicates the continuation of the processes of phase formation. Subsequent cycles of heating -

cooling are the same, which indicates the stabilization of electrophysical properties. Based on the temperature dependences, the transition temperature of the film from the amorphous state to the crystalline state  $T_{a\rightarrow cr} = 560 - 590$  K depending on the thickness of the sample is determined. For films of iron germanides Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe and FeGe<sub>2</sub>, the thermal coefficient of resistance has the value  $\beta = (3-12) \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>, which indicates high thermal stability of film systems.

Studies of the thermoresistive properties of Ge/Fe/S films and additional studies on the example of Ge/Cu/S and Ge/Cr/S systems indicate that films of this type have a relatively large resistivity  $\rho \approx (0,1-2,0)\cdot 10^{-6}$  Ohm m and low TCR:  $\beta$  (Ge/Fe)  $\approx (5,8 - 6,2)\cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>,  $\beta$  (Ge/Cu)  $\approx (-5,6) - (6,8)\cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> and  $\beta$  (Ge/Cr)  $\approx (-2,8) - (3,3)\cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup> in the thickness range  $\Delta d_{\rm Fe} = 20 - 40$  nm; $\Delta d_{\rm Cr} = 30 - 50$  nm;  $\Delta d_{\rm Cu} = 30 - 80$  nm and  $\Delta d_{\rm Ge} = 20 - 80$  nm, which not only testifies to high thermal stability, but also meets the requirements for ohmic contact materials.

In the thesis the physical mechanism of conductivity which can take place in nanosized film systems based on metal and semiconductor is considered, namely the exciton mechanism of conductivity when under certain conditions in two-layer films excitons Vanier - Mott (BM) - atomic, quasiparticles are formed. consist of an electron and a hole connected by a Coulomb interaction. The contribution of BM excitons to the total resistance of the two-layer Fe/Ge/S film system is estimated. It is obtained that excitons are formed on the basis of 4% conduction electrons.

Comparison of experimental and calculated values of direct and reverse currents and reverse voltage gives a deviation between the data from 5.4 to 9.8% with increasing external direct voltage from 0 to 3 V, which is due to incomplete consideration in the one-dimensional model of surface generation and recombination effects charge carriers in two-component films.

It is established that the nature of the dimensional and temperature dependences of the Hall constant (HC) is influenced by the band structure (nature) of the sample, the mechanisms of scattering of conduction electrons at magnetic moments and scattering processes associated with spin-orbit interaction. Decreasing the value of HC from  $11 \cdot 10^{-9}$  to  $6 \cdot 10^{-9}$  m<sup>3</sup>/C with increasing annealing temperature of film samples

based on Fe and Ge can be explained by phase formation processes in systems (formation of Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe and FeGe<sub>2</sub> magnetic phases).

The concentration of charge carriers in systems based on Fe and Ge was estimated. It is obtained that the concentration of charge carriers in two-layer films Fe(20 - 30 nm)/Ge(20 - 30 nm)/S is  $(2,5 - 4,0) \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (450 K) and  $(1,8 - 3,2) \cdot 10^{28} \text{ m}^3$  (570 K).

Studies of magnetoresistive and magneto-optical properties of Fe and Ge-based film systems suggest that the maximum of GMR = 0.28–0.40% are observed at room temperature Fe/Ge/Fe/S systems annealed to  $T_{an} = 1070$  K. nonmagnetic layer  $d_{Ge} = 25$ – 40 nm ( $c_{Ge} = 60$ –68 at.%). The increase of MR, in particular GMR, is explained by the formation under certain conditions (concentration and temperature) of the magnetic phases of iron germanides Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe and FeGe<sub>2</sub> in the entire sample volume.

Studies of the magneto-optical properties of film systems by the MOKE method indicate their dependence on the phase composition, which determines the change in coercivity and its anisotropy during phase transitions and the dependence of the saturation field on the thickness of the nonmagnetic layer. It is established that in systems based on Fe and Ge films the Kerr angle depends on the induction of the magnetic field in the form of a rectangular hysteresis loop, which indicates the realization of two magnetic states and the speed of sensitive elements based on germanides in a magnetic field.

The properties of  $CN_x$  carbon nitride films as materials of protective layers of sensitive elements of sensor electronics based on germanides and metal silicides are considered. Thin films of carbon nitrides ( $CN_x$ ) have promising industrial potential, as they are characterized by chemical inertness, low coefficient of friction, high hardness and elasticity. The method of high-resolution transmission electron microscopy was used to study the structure of the samples. It is shown that the film density decreases with decreasing substrate temperature and increasing film thickness.

**Key words:** film systems based on Fe and Ge, layer by layer condensation, solid solutions, iron germanides, phase formation, thermal coefficient of resistance, magnetoresistance, GMR, Kerr effect, Hall constant.

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

#### 1. Scientific works in which the main scientific results are published

1. Phase composition and thermoresistive properties of film systems based on Ge/Fe and Ag/Fe / **O.V. Vlasenko**, O.V. Pylypenko, L.V. Odnodvorets// Nanosystems, nanomaterials and nanotechnologies. -2012. -V. 10, N 3. -P. 511–518.

2. Phase composition and magnetoresistive properties of three-layer films Fe/Ge/Fe / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, I.Yu.Protsenko // Metallofiz. Noveishie Technol. – 2013. – V. 35. – P.1639–1647.

Magnetoresistive and magnetooptical properties of film systems with possible spin-dependence scattering of electrons (review) / I.Yu. Protsenko, I.V.Cheshko, L.V. Odnodvorets, D.M. Kondrakhova, O.V. Pylypenko, Yu.M. Shabelnyk, .
 O.V. Vlasenko // Uspekhi fiziki metallov. – 2013. – V. 14. – P.229 – 255.

4. The phase transformations and magnetoresistive properties of diluted solid solutions based on Fe and Ge atoms / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, N.I. Shumakova // J. Nano- Electron. Phys. – 2014. – V. 6. – P. 02025-1-4.

5. Structure and physical characteristics of ohmic contacts based on Fe and Ge films / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 4. – P. 130-133.

6. Soft X-ray emission spectroscopy used for the characterization of a-C and CNx thin films / S.A. Nepijko, A. Chernenkaya, K. Medjanik, S.V. Chernov, M Klimenkov, **O.V. Vlasenko**, S.S. Petrovskaya, L.V. Odnodvorets, Ya.V. Zaulichnyy, G. Schönhense // Thin solid films. – 2015. – V. 577. – P. 109-113.

 Magnetoresistive and magnetooptical properties of double-component film alloys based on iron / O.V. Vlasenko, O.P. Tkach, N.I. Shumakova, L.V. Odnodvorets // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V.10, №4. – P.04016-1-4.

#### 2. Scientific works of approbation character

Vlasenko O.V. Properties of iron germanide films as elements of sensor electronics
 / O.V. Vlasenko, O.O. Podopryhora, L.V. Odnodvorets // «FEE-2020». Materials and program of scientific and technical conference.– Sumy: SSU. – 2020. – P. 106.

9. Vlasenko O.V. Coercivity of film materials based on Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, N.M. Zakharchenko, L.V. Odnodvorets // «International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» – Ivano-Frankivsk: PrNU. – 2017. – P. 132.

10. Vlasenko O.V. Magneto-optical properties of film materials based on Fe and Ge as sensitive sensory elements / O.V. Vlasenko, L.V. Odnodvorets // «FEE-2017».
Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2017. – P. 126.

11. Vlasenko O.V. Electrical properties of film ohmic contact materials based on Fe, Cu, Cr and Ge / **O.V. Vlasenko**, N.M. Zakharchenko, L.V. Odnodvorets // «FEE-2017». Materials and program of scientific and technical conference.– Sumy: SSU. – 2017.–P. 124.

12. Protsenko S.I. The properties of metal/semiconductor films us thermoresistor elements and contact structure / S.I. Protsenko, L.V. Odnodvorets, O.V. Vlasenko // 9th International Conference. – Zakopane, Poland. – 2015. – P. 130 – 133.

13. Vlasenko O.V. Electrical properties of contact materials based on Fe and Ge films / **O.V. Vlasenko**, O.P. Koshil, L.V. Odnodvorets // «FEE-2014». Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2014. – P. 170-171.

14. Vlasenko O.V. Magnetooptical properties of device strucutures ferromagnet / semiconductor / **O.V. Vlasenko**, E.V. Stel'makh, L.V. Odnodvorets// «FEE-2013». Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2013.– P. 127.

15. Udod Yu. S. Sensitive element of the magnetic field sensor based on films Fe and Ge / Yu. S. Udod, **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets // «FEE-2013». Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2013. – P. 126.

16. Kondrakhova D.M. Magnetoresistive and magneto-optical properties of nanoscale thin film systems / D.M. Kondrakhova, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, **O.V. Vlasenko** // International research and ractice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2013). – Bukovel. – 2013. – P. 124.

17. Nepijko S. Electrophysical, magnetoresistivity and magneto-optical

properties of multilayer materials based on nanocrystalline and amorphous films / S. Nepijko, L.V. Odnodvorets, O.V. Pylypenko, A.I. Saltykova, O.P. Tkach, **O.V. Vlasenko** // Inetrnational Conference «Nanomaterials: Application and Properties, NAP-2012». – 2012. – V.1. – P. 01001-1-4.

18. Vlasenko O.V. Magnetoresistive properties of device film systems based on Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, Yu. S. Udod, L.V. Odnodvorets // «FEE-2012». Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2012. – P. 121.

19. Vlasenko O.V. Phase composition, magnetoresistive and electrophysical properties of film systems based on Co and Ag, Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, Z.M. Makukha, Yu.M. Shabelnyk, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko // Abstracts of the 6th International Scientific and Practical Conference «Modern Problems and Achievements in the Field of Radio Engineering, Telecommunications and Information Technologies». – Zaporizhzhia: ZNTU. – 2012. – P. 323-324.

20. Vlasenko O.V. Phase composition and thermoresistive properties of device film structures based on Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, A.V.Shevchenko, L.V. Odnodvorets // «FEE-2011». Materials and program of scientific and technical conference. – Sumy: SSU. – 2011. – C. 105.

21. Vlasenko O.V. Electrophysical magnetoresistive and properties of Vlasenko, nanostructured film materials / **O.V.** D.M. Kondrakhova, L.V. Odnodvorets, O.V. Pylypenko, I.Yu. Protsenko, O.P. Tkach, Yu.M. Shabelnyk //V nternational Conference «Physico-chemical bases of formation and modification of micro- and nanostructures». - Kharkiv: KhNU. - 2011. - P. 304-309.

22. Velykodnyi D.V. Automated systems for the study of electrophysical properties of film materials / D.V. Velykodnyi, **O.V. Vlasenko**, O.V. Pylypenko, K.V.Tyshchenko // International conference of young scientists and graduate students «IEF-2011». – Uzhhorod. – 2011. – P. 153.

2MICT	

ВСТУП
РОЗДІЛ 1. ТЕМПЕРАТУРНА ТА ПОЛЬОВА ЗАЛЕЖНОСТІ ОПОРУ
ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ І
НАПІВПРОВІДНИКІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) 23
1.1 Мікроструктура і фазовий склад двокомпонентних плівкових матеріалів23
1.2 Електричні властивості плівкових сплавів
1.3 Магніторезистивні і магнітні властивості плівок на основі Fe і Ge31
Висновки до розділу 1
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ
2.1. Прилади і обладнання для отримання плівкових систем
2.2. Методи дослідження кристалічної структури та фазового складу
2.3. Методика дослідження електрофізичних властивостей
2.4 Прилади і обладнання для вивчення магніторезистивних,
магнітооптичних властивостей і ефекту Холла 51
Висновки до розділу 2
РОЗДІЛ З. ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
<b>Fe I Ge</b>
3.1 Мікроструктура і процеси фазоутворення в одно- та двокомпонентних
плівках
3.2 Електрофізичні властивості: питомий опір та ТКО
3.3 Ексітонний механізм провідності
3.4 Фізичні процеси в системах метал/напівпровідник (одновимірна модель)
порівняння розрахункових і експериментальних результатів 81
Висновки до розділу 3
РОЗДІЛ 4. ГАЛЬВАНОМАГНІТНІ, МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА
МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ
<b>МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Fe I Ge</b>
4.1 Ефект Холла: розмірна і температурна залежність сталої Холла94

4.2 Магніторезистивні і магнітооптичні властивості	98
4.3 Плівки нітриду вуглецю CN <sub>x</sub> та гетероструктури Ge/Si(100) як матеріали	
чутливих елементів сенсорної електроніки	106
Висновки до розділу 4	115
ВИСНОВКИ	117
ПРИМІТКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	121
ДОДАТОК А	137

#### вступ

Актуальність теми. Розвиток сенсорної електроніки потребує розроблення та впровадження нових функціональних матеріалів на основі металів і напівпровідників, в яких на відміну від магнітних напівпровідникових структур, сформованих уведенням магнітних домішок у напівпровідник, можлива реалізація механізму спін-залежного розсіювання електронів, утворення гранульованих твердих розчинів та бінарних фаз.

Актуальність дослідження властивостей двокомпонентних плівкових систем на основі металів і напівпровідників у вигляді двошарових плівок або одношарових із певним фазовим складом після гомогенізації набуває все більшого поширення, оскільки такі матеріали можуть забезпечувати високу термічну стабільність елементів та їх сумісність з електронними елементами інтегрованих мікросхем (IMC), що забезпечується близькими значеннями параметрів кристалічних граток і дає можливість сформувати гетероструктури – епітаксійні шари з малою густиною дислокацій.

Поглиблене вивчення електрофізичних властивостей таких матеріалів стимульоване можливістю одержання важливої інформації, необхідної для розв'язання окремих важливих проблем фізики твердого тіла. Вивчення взаємного зв'язку між електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями та фазовим складом таких систем пов'язане і з вирішенням питання можливості їх практичного застосування як середовищ для записування інформації з підвищеною щільністю, високочутливих елементів багатофункціональних сенсорів, магніторезистивної пам'яті.

На сьогодні досить детально вивчені властивості багатошарових плівкових систем на основі металів. Поряд із цим маловивченими залишаються електрофізичні (питомий опір, термічний коефіцієнт опору – ТКО), магніторезистивні (нормальний магнітоопір – МО, анізотропний магнітоопір – АМО, гігантський магнітоопір – ГМО, стала Холла – СХ) та магнітооптичні (ефект МОКЕ) властивості двокомпонентних плівкових сплавів на основі металів і напівпровідників як перспективних функціональних матеріалів.

Із вищезазначеного випливає доцільність дослідження електрофізичних, магніторезистивних і магнітооптичних властивостей та ефекту Холла в плівкових системах на основі металу (Fe) і напівпровідника (Ge) в умовах фазоутворення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету в рамках: спільного проєкту науковоспівробітництва «Фазові перетворення, дифузійні технічного процеси магніторезистивні властивості мультишарів на основі Fe i Pd, Pt або Ag» (2013-2014 рр.) № М/362-2012 від 20.05.2012 р. між СумДУ та Університетом Барода (м. Вадодара, Індія) (2013–2014 рр.); держбюджетної НДР «Електрофізичні властивості багатокомпонентних плівок на основі Fe i Pd, Ag, Au та Ge» № 0111U006336 (2011–2012 pp.) та державної програми МОН України «Навчання студентів і аспірантів та стажування наукових і науково-педагогічних працівників у провідних вищих навчальних закладах та наукових установах за кордоном» згідно з договором між Сумським державним університетом та Інститутом фізики Університету ім. Й. Гутенберга (м. Майнц, Німеччина) у 2012 році.

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

Мета і задачі досліджень. Мета дисертаційної роботи полягала у встановленні взаємозв'язку між фазовим складом та електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями плівок германідів металів нанорозмірної товщини, сформованих методом пошарової конденсації Fe i Ge з подальшою термообробкою.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові завдання:

 проаналізувати вплив температури і товщини шарів (концентрації атомів окремих компонент) на структурно-фазовий стан плівкових матеріалів, сформованих методом пошарової конденсації;

-вивчити температурну і розмірну залежності питомого опору та ТКО плівкових систем на основі Fe і Ge, а також додатково для кращого розуміння

фізики процесів, плівок на основі Cu або Cr і Ge;

–дослідити ГМО і АМО та ефект Холла в плівках германідів заліза з точки зору їх практичного застосування як чутливих елементів сенсорної електроніки та інформаційних приладів.

*Об'єкт дослідження* – процеси фазоутворення, електрофізичні, магніторезистивні, магнітооптичні та гальваномагнітні властивості плівкових сплавів на основі металу і напівпровідника, сформованих методом пошарової конденсації з подальшою термообробкою.

**Предмет** дослідження – питомий опір, термічний коефіцієнт опору, гігантський і анізотропний магнітоопір та ефект Холла в магнітних плівках германідів заліза Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe i FeGe<sub>2</sub>.

*Методи дослідження:* пошарова вакуумна конденсація металів методом термічного випаровування; просвітлювальна електронна мікроскопія (ПЕМ) високої роздільної здатності та електронографія; енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (ЕДА); високоточна резистометрія для вимірювання ТКО і магнітоопору з використанням автоматизованих систем управління експериментом; вимірювання магнітооптичного ефекту Керра (МОКЕ) і ефекту Холла; рентгенівська спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведені в роботі систематичні дослідження взаємозв'язку фазового складу та електрофізичних, магніторезистивних, магнітооптичних і гальваномагнітних властивостей функціональних плівкових сплавів на основі Fe і Ge дозволили одержати такі нові наукові результати:

1. Характер температурної залежності питомого опору двошарових плівкових систем Fe/Ge пояснений зміною умов розсіювання електронів як основних носіїв заряду біля межі поділу шарів та екситонним механізмом провідності (формуванням екситонів Ваньє – Мотта).

2. Уперше показано, що в плівках германідів заліза, отриманих методом пошарової конденсацієї з подальшою термообробкою відбувається формування термостабільних (ТКО ~  $10^{-4}$  K<sup>-1</sup>) фаз Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe і FeGe<sub>2</sub> в усьому об'ємі

зразка, що приводить до зростання величини МО від 0,02–0,04% у невідпалених системах до 0,30–0,44% – у відпалених до 1070 К зразках.

3. Уперше встановлена залежність магнітооптичних властивостей плівкових сплавів на основі Fe i Ge від фазового складу зразків, яка свідчить про реалізацію двох магнітних станів і швидкодію чутливих елементів у вигляді плівкового сплаву в магнітному полі.

4. Уперше показано, що двокомпонентні плівкові системи на основі Fe і Ge задовольняють основні вимоги до матеріалів омічних контактів IMC: мають відносно високий питомий опір, лінійну вольт-амперну характеристику і низький ТКО (~ 10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>) в інтервалі товщин від 20 нм до 150 нм.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані в процесі експериментальних досліджень результати поглиблюють розуміння взаємного зв'язку процесів фазоутворення і властивостей плівкових систем. Результати досліджень дозволили визначити оптимальну концентрацію компонент та загальну товщину системи для прогнозування термо- і магніторезистивних властивостей плівкових матеріалів. Результати досліджень фазового складу і магніторезистивних властивних властивостей плівкових матеріалів. Результати досліджень фазового складу і магніторезистивних властивних властивостей плівок на основі Fe та Ge дозволили установити умови формування стабільних магнітних фаз германідів заліза, що можуть бути застосовані як елементи багатофункціональних сенсорів й омічні контакти IMC.

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному пошуку та аналізуванні літературних джерел, проведенні наукових досліджень. Автор особисто отримував зразки, проводив дослідження структурно-фазового складу, електрофізичних, магніторезистивних і магнітооптичних властивостей, оброблення та інтерпретацію одержаних результатів. Постановлення задач досліджень і узагальнення результатів виконані разом із науковим керівником д-ром фіз.-мат. наук, проф. Л. В. Однодворець В обговоренні результатів досліджень брали участь проф. С. О. Непийко, проф. І. Ю. Проценко і доц. О. П. Ткач. Автор особисто підготував текст тез доповідей [9–12, 14, 18] та окремі розділи статей [2, 4–7], основні наукові результати доповідав на наукових конференціях і семінарах. Усі наукові положення й висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи були представлені на конференціях і форумах, зокрема: Міжнародних науково-технічних конференціях студентів та молодих учених «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, 2011, 2013, 2014, 2017, 2020 рр.); Міжнародній конференції «Фізика і технології тонких плівок і наносистем» (м. Івано-Франківськ, 2017 р.); XIII Міжнародній конференції «Electronics and applied physics» (м. Київ, 2017 р.); 7-й Міжнародній науково-технічній конференції електроніка i мікросистемні технології» (м. Одеса, «Сенсорна 2016 p.); Міжнародній конференції з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (м. Львів, 2011, 2014 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали, NANO-2013» (Буковель, 2013 р.); Міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications & Properties» (м. Алушта, 2012 р.); 6-й Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій» (м. Запоріжжя, 2012 р.); Міжнародній конференції «Clusters and Nanostructured Materials CNM-3'2012» (м. Ужгород, 2012 р.); V Міжнародній науковій конференції «Фізикохімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур» (ФММН-2011) (м. Харків, 2011 р.); XV Міжнародному форумі «Радіоелектроніка та молодь в XXI столітті» (м. Харків, 2011 р.).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 22 наукових працях, серед яких 7 статей, зокрема 5 статей, що обліковуються наукометричною базою Scopus, 2 з яких належать до квартиля Q2 і 4 – до квартиля Q3; 2 статті у фахових виданнях України та 15 тез доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 150 найменувань на 16 сторінках. Дисертацію викладено на 140 сторінках, з яких 95 сторінок основного тексту; робота містить 50 рисунків і 6 таблиць.

#### **РОЗДІЛ 1**

# ТЕМПЕРАТУРНА ТА ПОЛЬОВА ЗАЛЕЖНОСТІ ОПОРУ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ І НАПІВПРОВІДНИКІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

# 1.1. Мікроструктура і фазовий склад двокомпонентних плівкових матеріалів

Одним із основних факторів розвитку мікро- і наноелектроніки на сучасному етапі є формування нових функціональних матеріалів, в яких можлива реалізація механізму спін-залежного розсіювання електронів (СЗРЕ) [1], утворення гранульованих твердих розчинів і бінарних фаз [2], з новими унікальними властивостями, які будуть мати високу температурні стабільність або чутливість (залежно від функціонального призначення елемента на їх основі), високі значення магнітоопору, у т.ч. ГМО, при кімнатних температурах. Системи на основі металів і напівпровідників є перспективними матеріалами з точки зору їх практичного застосування як середовищ для магнітного запису інформації надвисокою густиною, високочутливих елементів 3 багатофункціональних сенсорів [3], нових типів діодних і транзисторних структур [4] та стимулюється необхідністю розв'язання окремих проблем фізики твердого тіла [5, 6].

Вивченню властивостей плівкових матеріалів на основі металів і напівпровідників присвячена значна кількість робіт. Так, наприклад, авторами роботи [7] на основі результатів досліджень структури і гальваномагнітних влатсивстей в періодичних плівкових системах Fe/Ge показано, що структура таких зразків – це періодичне чергування шарів полікристалічного Fe і аморфного Ge. Авторами [7] установлено, що величина термічного коефіцієнту опору (ТКО,  $\beta$ ) при кімнатній температурі  $\beta > 0$ , при низьких температурах  $\beta < 0$ , а стала Холла  $R_H$  при товщині фрагмента мультишару 5,2 нм на три порядки більше, ніж в масивному Fe.

Використання плівок на основі Fe і Ge в інтегрованій електроніці як елементів польових транзисторів, фотодетекторів, датчиків температури [8] доволі зручно, оскільки кристалічні решітки Ge і GaAs мають кубічну гранецентровану структуру типу алмазу і близькі параметри (0,5658 і 0,5653 нм, відповідно), що дає можливість сформувати гетероструктури на основі систем метал/GaAs/Ge або метал/Ge/GaAs. Результати досліджень процесів фазоутворення в плівках Ge/Fe/SiO<sub>2</sub> методом рентгенівської дифракції в інтервалі температур 100 – 600 К (товщина окремих шарів 28-215 нм) наведені у роботі [9]. Установлено, що залежно від температури термообробки і концентрації атомів Fe в плівкових матеріалах можуть утворюватись рівноважні фази германідів заліза: Fe<sub>3</sub>Ge, Fe<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Fe<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>, Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>, FeGe i FeGe<sub>2</sub>.

Плівки германідів заліза FeGe і FeGe<sub>2</sub>, які широко застосовуються як діодні і контактні структури інтегрованих мікроелектронних пристроїв [10], формуються в широкому інтервалі температур при загальній концентрації атомів Ge від 50 до 70 ат.% та характеризуються близькою до ідеальної стехіометрією і практично відсутністю області гомогенності [11]. У бінарній системі на основі Fe і Ge при відпалюванні [12] утворюються як магнітні (FeGe i FeGe<sub>2</sub>), так і немагнітні (Fe<sub>3</sub>Ge, Fe<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Fe<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub> i Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>) рівноважні фази.

При різних концентраціях атомів спостерігається формування ряду твердих розчинів (т.р.) на основі  $\gamma$ -Fe і  $\alpha$ -Fe та шести з'єднань Fe<sub>3</sub>Ge ( $\varepsilon$ ), Fe<sub>3,2</sub>Ge <sub>2</sub> ( $\beta$ ), Fe<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub> ( $\eta$ ), Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> ( $\kappa$ ), FeGe і FeGe<sub>2</sub>. Гранична розчинність Ge в  $\gamma$ -Fe при 1150°C дорівнює 3,84 ат.%. При зниженні температури розчинність Ge в ( $\alpha$ -Fe) знижується до 10 ат. %. У збагаченій атомами Fe області системи, ОЦК фаза твердий розчин (т.р.) на основі  $\alpha$ -Fe, існує у двох поліморфних модифікаціях: невпорядкованої ( $\alpha$ -Fe) і впорядкованої ( $\alpha_1$ ). Виникнення  $\alpha_1$  фази пов'язано з перетвореннями другого порядку [13]. Розчинність Ge в  $\alpha_1$  в інтервалі температури 1130 — 900°C падає, а потім, при подальшому зниженні температури, знову зростає, досягаючи приблизно 20 ат.% Ge при 400°C. Фаза Fe<sub>3</sub>Ge ( $\varepsilon$ ) утворюється в інтервалі температур ~ 1050 – 400°C; фаза Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub> ( $\beta$ ) утворюється з відкритим максимумом при 1170°C в інтервалі концентрації 34 – 40 ат.%. При подальшому зниженні температури, область його гомогенності незначно звужується до температури 800°С, після чого залишається практично постійною.

З'єднання Fe<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub> ( $\eta$ ) утворюється і потім перитектоїдно розпадається. Область його існування спочатку розширюється, а потім звужується, досягаючи максимуму при 748°C. З'єднання FeGe і FeGe<sub>2</sub> характеризуються ідеальною стехіометрією і практично відсутністю області гомогенності [14]. На діаграмах стану Fe-Ge перетворення нижче 400 °C не вказані [15]. Структура сплаву Fe-Ge в рівноважному стані при кімнатній температурі складається із суміші низькотемпературної  $\alpha_2$ , впорядкованої за типом  $D_{03}$ , і  $\beta$ -фаз. Зміна магнітних властивостей при 100, 240 і 370 °C мають бути співвіднесені з втратою феромагнетизму саме в цих фазах або фазовими перетвореннями при нагріванні.

В інтервалі концентрацій  $c_{Ge} = 34 - 40$  ат. % формуються фази Fe<sub>3</sub>Ge (при *T* = 670 – 1320 K) і Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub> (при *T* = 1420 K). Фаза Fe<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub> утворюється при *T* = 1020 K і потім перитектоїдно розпадається [15]. Плівки германідів заліза FeGe і FeGe<sub>2</sub>, властивості яких вивчаються в дисертаційній роботі, утворюються в широкому інтервалі температур, характеризуються близькою до ідеальної стехіометрією та практично відсутністю області гомогенності.

#### 1.2 Електричні властивості плівкових сплавів

Плівки германідів металів, у т.ч. і германідів заліза можна отримувати різними методами. Розглянемо більш застосовувані методики та результати стосовно електричних властивостей плівок. Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> плівки були синтезовані авторами [14] на скляних підкладках з мішеней Fe (99.99%) і Ge (99.99%). Темпи зростання Fe були зафіксовані на рівні  $0.2^{\circ}$ Å/с, в той час, як темпи зростання Ge варіювалася від 0.38 до 0.89 Å/с. Таким чином, концентрація Fe в Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> плівках може бути налаштованою від 30 до 50 ат.%. Під час розпилювання, підкладка обертався з метою забезпечення однаковості плівок. Температура скляної підкладки була зафіксована на рівні 20 °C водяним охолодженням, що веде до зростання Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> плівок в стані термічної нерівноважності. Низька температура росту на аморфній скляній підкладці важлива, щоб сформувати аморфні Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> фази, які значно підвищують розчинність Fe в Ge без домішкових фаз.

Незважаючи на високу концентрацію Fe, провідність  $\sigma_{xx}$  плавно зменшується з температурою, яка є характерною рисою напівпровідникової провідності. Провідність мало змінюється у всьому діапазоні температур вимірюваного для всіх плівок, вказуючи, що носії слабо локалізовані. У легованих аморфних напівпровідниках на металевій стороні переходу металізолятор [15, 16], співвідношення  $\sigma_{xx}$ -*T* можна записати так

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 + c_1 T^{1/2} + c_2 T. \tag{1.1}$$

де  $\sigma_0$  є провідність при T = 0 К,  $c_1 T^{1/2}$  виникає з Кулонівської взаємодії носіїв у невпорядкованих матеріалах, а  $c_2 T$  походить від не пружного електронфононного розсіювання слабо локалізованих носіїв.

Авторами було встановлено що, оскільки провідність зменшується з концентрацією Fe для будь-якої заданої температури <300 К. Коли зменшується концентрація Fe, зменшується концентрація носіїв (дірок) і локалізація носіїв явно домінує. У цьому випадку, легко зрозуміти, що розрахунки параметра  $\sigma_0$  зменшується з концентрацією Fe, тобто  $\sigma_0 = 346 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для плівки Fe<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>,  $\sigma_0 = 175 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для плівки Fe<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub> і  $\sigma_0 = 135 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для плівки Fe<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub>. Розрахунковий параметр c<sub>1</sub> збільшується із зменшенням концентрації Fe, тобто  $c_1 = 1.57 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  для плівки Fe<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>,  $c_1 = 4.00 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  для плівки Fe<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub> і  $c_1 = 5.62 \text{ Om}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1/2}$  для плівки Fe<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub>.

Авторами [14] проведені розрахунки провідності в температурному інтервалі 5-200 К:  $\sigma_0 = 346 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $c_I = 1.57 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$  і  $c_2 = 0.047 \text{ Om}^{-1}$  <sup>1</sup> cm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (плівки Fe<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>);  $\sigma_0 = 175 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $c_I = 4.00 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$  і  $c_2 = -0.03 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (плівки Fe<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.6</sub>) та Для плівки Fe<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub>, добрі розрахунки 5 K до 200 K, з  $\sigma_0 = 135 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $c_I = 5.62 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$  і  $c_2 = -0.06 \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (плівки Fe<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub>), які дали задовільне узгодження із експериментальними даними.

У роботах [8, 15-17] наведені результати досліджень магніторезистивних та гальваномагнітних властивостей плівок на основі Fe i Ge з різною концентрацією атомів заліза. Установлено, що величина MO відємна, а його амплітуда має величину менше 0,1% при величині магнітного поля до 6 Тл в інтервалі температур 5-300 К незалежно від напрямку магнітного поля.

Вимірювання ефекту Холла плівок були проведені при різних температурах. Опір Холла розраховувався за емпіричною формулою

$$\rho_{xy}(H,T) = R_0(T)\mu_0 H + R_s(H,T)M(H,T)$$
(1.1)

де H- зовнішнє магнітне поле,  $\mu_0$  - проникність вакууму, а  $R_0(T)$  і  $R_S(H, T)$  звичайний і аномальний коефіцієнти Холла при температурі T у магнітному поля H відповідно.

Експериментальний опір Холла фактично розділяється на дві частини: перший доданок у співідношенні (1.1) відповідає за нормальний ефект Холла, другий - за аномальний ефект Холла  $\rho_{xy}^{a}(H,T) = R_{s}(H,T)M(H,T)$ , який залежить i від величини магнітного поля, і від температури. Ha основі експериментальних залежностей розрахована [8, 17] концентрація дірок в системах  $Fe_xGe_{1-x}$ : 7.3 × 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup> для  $Fe_{0.5}Ge_{0.5}$ , 5.6 × 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup> для  $Fe_{0.4}Ge_{0.6}$  i  $3.4 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup> для Fe<sub>0.3</sub>Ge<sub>0.7</sub> плівок при T=30 К. Така висока концентрація дірок характерна для магнітних напівпровідників з високою температурою Кюрі та намагніченістю, які знайшли застосування в пристроях спінтроніки як високоефективне джерело спін інжекції [14].

Авторами роботи [18] проведені дослідження властивостей  $Fe_xGe_{1-x}$  нанокомпозитних плівок з різною концентрацією атомів Fe ( $0.3 \le x \le 1.0$ ), зконденсовані з мішеней Fe (99.999%) та Ge (99.99%) на склі. На рис.1.1 наведені температурні залежності питомого опору плівок  $Fe_xGe_{1-x}$  товщиною 60 нм [18]. Для чистої плівки Fe, опір повільно зростає із збільшенням температури, демонструючи металеву поведінку з додатнім температурним



Рис. 1.1. Температурна залежність питомого опору плівок Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> товщиною 60 нм. Адаптовано із роботи [18]

коефіцієнтом опору (ТКО). При *x* ≤ 0,5, ТКО стає від'ємним і при подальшому зменшенні концентрації атомів заліза опір більш суттєво залежить від температури [19]. При концентрації с<sub>Fe</sub> = 50 ат.% автори [20] спостерігали в плівках підвищені значення коефіцієнта Холла, т.зв. гігантський ефект Холла.

Ряд робіт [5, 17, 22, 27, 40, 49, ,61, 77-80] присвячений питанням температурної залежності опору, питомого опору і електропровідності двокомпонентних матеріалів на основі металів і напівпровідників як з точки зору дослідження фізичних процесів в них, так і з точки зору їх практичного застосування як функціональних матеріалів.

Нами був застосований експериментальний підхід, запропонований авторами роботи [48], в якій наведені результати експериментальних досліджень температурної залежності питомої провідності плівкових сплавів рідкоземельний метал (Sc, Y)/феромагнітний метал (Fe, Co, Ni)/напівпровідник (Ge), що полягає у дослідженні властивостей не системи взагалі, а конкретної фази, прогнозовано сформованої при певних експериментальних умовах.

Автором [52] запропонована методика одержання надмалого значення ТКО на основі теоретичної моделі електропровідності двофазних сплавів, яка базується на ефекті розмірного неспівпадання періодів кристалічних решіток. До основних параметрів плівкових терморезисторів відносяться номінальний опір (для напівпровідникових – від декількох Ом до декількох кОм, для металевих – від 0,5 до 10<sup>8</sup> Ом) та термічний коефіцієнт опору (для напівпровідникових  $\beta \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  K<sup>-1</sup>, для металевих  $\beta \sim 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>).

У роботах [49, 53] наведені результати експериментальних досліджень електропровідності плівок Cr з тонким покриттям із Ge (покриття Ge/Cr/П) товщиною від 2,8 до 11,6 нм та двошарових плівок Ge/Cr/П з товщиною шару Ge від 18,5 до 44,0 нм, згідно яких спостерігається зменшення опору плівки Ge/Cr/П у порівнянні з опором плівки Cr. Товщина плівки Ge була підібрана таким чином, щоб радіус екситонів Ваньє – Мотта (ВМ) дорівнював близько 10 нм. величина відносної зміни опору для плівок  $\Delta R/R$  = Вілповілно ЛО [53] [R(Ge/Cr) - R(Cr)]/R(Cr) знаходиться в діапазоні від (-0,04) до (-0,11) для плівок з покриттям та від 0,11 до 0,40 для двошарових плівок. Зміна опору може бути пояснена формуванням екситонів, зокрема, екситонів ВМ. Куперівські пари стабілізуються [54] шляхом взаємодії електронів провідності в металі з дірками у напівпровіднику. Цей механізм можливий лише у інтерфейсі між металом та напівпровідником на відстанях близько 1 нм.

Основним параметром контактних структур (у даному випадку мова буде ідти про омічні контакти) є його опір на квадрат площі, який складається із послідовно з'єднаних опорів: приконтактної області НП та пов'язаного із проходженням електронами потенціального бар'єру. Авторами [1, 62-64] показано, що в сплавних омічних контактах Ме–НП, коли в процесі термообробки відбувається розчинення НП в Ме і рекристалізація, може проявлятись механізм протікання струму по металевим шунтам, які являють собою атоми метала, що осаджуються на лінії дефектів, наприклад, дислокацій, і закорочують шар об'ємного заряду. При цьому на краях таких ліній концентрується електричне поле і струм протікає за рахунок польової емісії. Наявність металевих шунтів в напівпровідникових приладах спостерігалось при вивченні опору епітаксійних плівок TiN [3] та дослідженні механізма протікання зворотного струму в діодних структурах Ni–GaN [4]. Авторами роботи [5] при дослідженні процесів на інтерфейсах омічних контактів Ti/Al/Mo/Au до гетерогенних структур Al/GaN методом просвічуючої електронної мікроскопії було встановлено, що кількість острівців TiN – короткозамкнених дифузійних каналів, які утворювались на інтерфейсі пропорційна кількості дислокацій у напівпровіднику.

Вимоги до матеріалів омічних контактів такі: забезпечення інжекції основних носіїв у напівпровідник при прямому зміщенні; перешкоджання інжекції неосновних носіїв у напівпровідник при зворотному зміщенні; мінімальний електричний опір; лінійна вольт-амперна характеристика (BAX). Вищевказані умови можуть бути виконані при прогнозованому правильному підборі пари метал (Ме) - напівпровідник (НП). Робота виходу електронів із металу ( $A_{Me}$ ) менша за роботу виходу електронів із напівпровідника ( $A_{HII}$ ). У такій парі енергія електронів у металі більша, ніж у напівпровіднику, і при встановленні термодинамічної рівноваги частина електронів з металу перетікає в напівпровідник. Рівні Фермі W<sub>F</sub> в металі та напівпровіднику вирівнюються. Контактне електричне поле  $E_{\kappa}$  направлене з Ме у НП, шо призводить до вигину рівнів енергії дна зони провідності W<sub>c</sub> і зверху валентної зони W<sub>v</sub> в області, збагаченій електронами. Однак напруженість контактного поля на кілька порядків менше за внутрішньоатомну, тому ширина забороненої зони і зовнішня робота виходу залишаються постійними. Електричне поле сприяє дрейфу основних носіїв (електронів) з напівпровідника в метал і перешкоджає дрейфу неосновних носіїв. Якщо ж за рахунок вибору матеріалів величини робіт виходу електронів із металу і напівпровідника відрізняються несуттєво  $A_{\text{Me}} \approx A_{\text{HII}}$  ( $A_{\text{Fe}} \approx 4,31 \text{ eB}$ ;  $A_{\text{Ge}} \approx 4,40 \text{ eB}$ ), висота бар'єра мінімальна.

Згідно літературних даних (див., наприклад, [12]), показано, що розчинність Ge в Cu в інтервалі температур 300 – 700 К має величину (9,75 – 10) і (8,7 – 9,6)%, відповідно; розчинність Cu в Ge незначна (8,5 $\cdot$ 10<sup>-5</sup> % при *T* = 1170 К). У двошарових плівках на основі Cr і Ge зберігається індивідуальність окремих шарів і спостерігається інтенсивна взаємна дифузії атомів одного шару в інший [50, 51].

#### 1.3. Магніторезистивні і магнітні властивості плівок на основі Fe і Ge

У ряді робіт [1, 3-6, 14, 16-20, 16-22, 25, 48, 54, 71, 80-82] авторами наведені результати досліджень магніторезистивних і гальваномагнітних властивостей плівок на основі Fe і Ge при різних концентраціях атомів Fe. Але дослідження проводились лише в низькотемпературній області ( $\Delta T = 2 - 300$ K), а характер температурних і польових залежностей опору залишається повністю не поясненим з фізичної точки зору. Так, наприклад, на рис.1.2 представлена польова залежність MO для плівок Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> [21], із яких видно зростання величини MO від 0.1 до 0.6% при переході від плівки Fe до плівки Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> із концентрацією атомів заліза c<sub>Fe</sub> = 32 ат.%. Авторами роботи [22] на підкладках GaAs були вирощені дві плівки (d<sub>Fe1</sub> = d<sub>Fe2</sub> = 2,5 нм; d<sub>Ge1</sub> = 1.2 нм і d<sub>Ge1</sub> = 2.0) з кількістю фрагментів N = 22 нм та орієнтацією [1 1 0] вздовж края плівки.

Магнітоопір багатошарової плівки у загальному випадку визначається із урахуванням косинуса кута *θ* намагніченості між сусідніми шарами, а співвідношення для його визначення має вигляд [21]:



Рис. 1.2. Польова залежність магнітоопору плівок Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> товщиною 60 нм. Вимірювання проводились при температурі 2К [21]

$$\frac{\Delta R}{R_s} = \frac{R - R_s}{R_s} = \frac{R_0 - R_s}{R_s} \frac{(1 - \cos 2\theta)}{(1 - \cos 2\theta_0)}$$
(1.2)

де  $R_s$  - опір в полі насичення ( $B = B_s i \theta = 0$ );

 $R_0$  - опір при відсутності дії магнітного поля B = 0.

Запропонована можливість розрахунку намагніченості і величини магнітопору на основі співвідношення (1.3):

$$\frac{\Delta R}{R_s} = \left(\frac{R_0 - R_s}{R_s}\right) \left(1 - \left(\frac{M}{M_s}\right)^2\right) \Longrightarrow 1 - \frac{R - R_s}{R_0 - R_s} = \left(\frac{M}{M_s}\right)^2.$$
(1.3)

У випадку, коли  $2\theta_0 = 90^\circ$ , зміна опору

$$\frac{\Delta R}{R_0 - R_s} = 2 \left( 1 - \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 \right).$$

Автори роботи [22] пояснюють фізичні процеси, які відбуваються в плівковому зразку під дією магнітного поля та інтерпретують їх як зміну обмінних зв'язків поперек шару Ge в товщині прошарку, яка може відбутися, коли обмінний зв'язок стає феромагнітним. Тобто вимірювання сусідніх шарів Fe відбувається в одному напрямку ( $2\theta_0=0$ ) або відбуваються впоперек шару Ge. Авторами вказується, що товщина шару Ge має важливе значення для процесу обмінної взаємодії між шарами Fe та відмічається , що в багатошарових плівках Fe /Ge протікають досить інтенсивні процеси взаємної дифузії на інтерфейсах, які стають однією з причин зменшення антиферомагнітного зв'язку в плівках. Порівняння величин намагніченості і магнітоопору багатошарових плівок дає уявлення обмінного зв'язку, який відбувається через немагнітні проміжні шари напівпровідника. Коли обмінний зв'язок білінійний, то, магнітоопір плівки пропорційний квадрату намагніченості.

Порівняння значень намагніченості і МО мультишарів дає уявлення про обмінний зв'язок через немагнітні розділові шари. Колі обмінний зв'язок білінійний, сусідні шари Fe впорядковуються антиферомагнітно, тобто MO плівки пропорційний квадрату намагніченості.



Рис. 1.3. Польові залежності нормованих магнітоопору, квадрату намагніченості (а) і намагніченості (б) для плівки [Fe(2.5 нм)/Ge(1.2 нм)]<sub>22</sub> у вихідному стані. Магнітне поле діє вздовж [110] напрямку. Адаптовано із роботи [21]



Рис. 1.4. Польова залежність нормованої намагніченості для плівки [Fe(2.5 нм)/Ge(2.0 нм)]<sub>22</sub> вздовж [110] і [1 10] напрямку. Адаптовано із роботи [21]



Рис. 1.5. Польові залежності питомого опору плівок Fe<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> різної товщини. Адаптовано із роботи [23]



Рис. 1.6. Кристалічна решітка плівкового сплава FeGe товщиною 150 нм (а) та мікрознімок (б), який вказує на спіральну спінову структуру з хвильовим вектором по осі [001]. Адаптовано із роботи [23]



Рис. 1.7. Мікроструктура плівкового сплаву FeGe товщиною 100 нм. Вісь (110) біля інтерфейсу з Si (111). Між структурою Si типу алмазу та упорядкованою структурою FeGe спостерігається перехідна область шириною 1,2–1,5 нм (б). Упорядкування атомів в кристалічній решітці (в). Адаптовано із роботи [24]

Таким чином, можна зробити висновок про те, що товщина напівпровідникового шару впливає на магнітні властивості плівкової системи взагалі.

На залежності (рис.1.36) гістерезис не спостерігається, обмінне з'єднання білінійне. Для плівки [Fe(2.5 нм)/Ge(1.2 нм)]<sub>22</sub> польові залежності магнітоопору і намагніченості не корелюють (Рис.1.4). Магнетоопір (МО) має подібну залежність поля для обох напрямків поля, в той час як намагніченість показує одноосну анізотропію, що може бути пояснено феромагнітною природою обмінного зв'язку, коли фізичні процеси протікають через шар Ge, товщина якого має важливе значення для обмінної взаємодії між шарами Fe. Авторами роботи [23] отримані польові залежності питомого опору плівкових матеріалів Fe<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub> товщиною 28-140 нм. в діапазоні від 28 до 140 нм (рис.1.5). Результати

досліджень вказують на лінійний характер польової залежності магнітоопору в слабких магнітних полях.

Нахил прямої залишається практично незмінним в інтервалі температур 2-300 К, але змінюється в залежності від товщини плівок (розмірний ефект). Установлено [23], що фазовий склад плівок відповідає a-Ge+Fe+Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>, а плівки мають феромагнітну природу.

Авторами робіт [24, 25] проведені дослідження кристалічної структури та фазового складу плівкових сплавів FeGe (Рис.1.6, 1.7). Вони указують на виникнення в цій магнітній фазі скірміонів - особливого типу квазічастинок, які представляють собою вихрові структури із зворотною намагніченістю, які експериментально спостерігались авторами [26, 27] і які мали виражену структуру. Скірміонним механізмом двовимірну пояснюються процеси магнітного упорядкування в плівках FeGe. На суттєву відмінність характеру магнітної анізотропії в плівках Fe/Si та Fe/Ge указують автори роботи [26]. Одними з найбільш досліджуваних з точки зору магніторезивних і магнітних властивостей є структури Mn/Ge, Fe/Ge і Co/Ge [27, 28]. Для практичного застосування феромагнітні напівпровідники на основі Ge, приваблюють для дослідження своїм внутрішнім феромагнетизмом, високою температурою Кюрі і спін-поляризованими носіями.

Магнітні скірміони - це топологічні спінові текстури [28–35], які в останні роки викликають значний інтерес завдяки своїм інтригуючим магнітним взаємодіям та привабливим перспективам для магнітного зберігання та інших застосувань в спіновій електроніці [30, 31, 36].

Дослідженню фази B20, яка спостерігається в FeGe, MnSi та споріднених сполуках, науковцями приділяється особлива увага, оскільки в такій нецентросиметричній кубічній структурі B20 взаємодія, зумовлена спінорбітальною взаємодією, забезпечує неколінеарне вирівнювання спінів та формування скірміонів [30]. Топологічна спінова текстура сприяє тому, що скірміони рухаються під дією електричного поля при дуже низькій щільності струму [37, 38]. На сьогоднішній день скірміони можуть бути реалізовані в
матеріалах B20 при кімнатній температурі та в кінцевих магнітних полях [28–36, 37–43].

Авторами [44–46] проведені дослідження властивостей епітаксіальних плівок FeGe товщиною 36-100 нм, вирощених в надвисокому вакуумі на підкладках Si (111) зі швидкістю росту плівки 0,94 нм/хвилину [47]. В отриманих зразках авторами спостерігалась фаза B20, що відображено на рентгенограмах (Рис. 1.8).

Дослідження ефекту Холла в двокомпонентних плівкових матеріалах на основі металів і напівпровідників представляє науковий інтерес як з фундаментальної, так і прикладної точки зору [1, 2, 8, 17, 19-21, 31, 35, 41, 55-57, 72, 86]. Автори [55-57] дослідили ефект Холла в гранульованих плівках Fe/SiO<sub>2</sub>. На рис. 1.9 представлене сімейство кривих опору Холла залежно від напруженості магнітного поля при різних температурах для зразків із стрибковою (х  $\approx$  0,5) і металевою (х  $\approx$  0,7) провідністю. Видно, що в обох зразках залежність  $R_{\rm H}$  помітно насичуються, що характерно для пропорційної намагніченості аномального ефекту Холла у неупорядкованих феромагнітних металах.

Той факт, що в діелектричній області зберігаються як знак ефекту Холла, так і загальний характер залежності R<sub>H</sub>, очевидно, означає, що в обох випадках за ефект Холла відповідає спін-орбітальна взаємодія, що впливає на транспорт спін-поляризованих електронів. При кімнатних температурах поблизу перколяційного переходу композити мають феромагнітні властивості, але зі переходять зменшенням вмісту супермагнітний Залежність y стан. намагніченості від магнітного поля трансформується при цьому в більш заокруглену ланжевенівську функцію [55-57].

Авторами роботи [56] проводилися дослідження плівок чистого вісмуту та легованого телуром. Як підкладка використовувалася слюда мусковіт, товщиною 10 – 20 мкм. Дослідження показали, що плівки мають блокову структуру з перпендикулярною орієнтацією осі до площини підкладки. Середні розміри кристалітів у площині плівки набагато більші товщини плівки.



Рис.1.8. Рентгенограма від плівок FeGe товщиною 36, 65 та 100 нм відповідно, епітаксіально вирощених на Si (111). Адапровано із роботи [47]



Рис. 1.9. Залежності опору Холла від магнітного поля для гранульованих плівок Fe/SiO<sub>2</sub> з діелектричним (криві 1 – 3, w=1,69 µeB) і металевим (крива 3', х  $\approx 0,7$ ) характером провідності при різних температурах: 1 – 100; 2 – 120; 3, 3'– 300 К. Адаптовано із роботи [55]

Авторами [55, 72] проведені дослідження гальваномагнітних властивостей у температурному інтервалі від 77 К до 300 К і в магнітному полі до 0,6 Тл. На рис. 1.10 наведені температурні залежності сталої Холла для плівки товщиною 300 нм у діапазоні температур підкладки від 80 до 200 °C. Вісмут має сильну анізотропію властивостей носіїв заряду та однакову концентрацію електронів і дірок. При підвищенні температури рухливості електронів і дірок стають однаковими, тому значення сталої Холла при високій температурі має маленьке значення. В області низької температури, де проявляється класичний розмірний ефект, обмеження рухливості електронів більш суттєве, ніж дірок, що пояснює додатнє значення сталої Холла.

На рис. 1.11 наведена температурна залежність сталої Холла для плівок Ві, легованих телуром у магнітному полі 0,65 Тл. Із графіка видно, що коефіцієнт для всіх плівок негативний і зі зменшенням температури його абсолютна величина збільшується. В області температур вище температури переходу до власної провідності (200 К), зменшення коефіцієнта Холла по абсолютній величині обумовлено внеском носіїв іншого знака – дірками.

Для плівок чистого Ві малої товщини стала Холла є позитивною і росте зі зменшенням температури. Для легованих телуром зразків вісмуту стала Холла негативна і збільшується по абсолютній величині зі зниженням температури, однак, при низькій температурі її величина спрямовується до насичення [56].

Авторами роботи [57] проводилися дослідження магнітних властивостей тонких плівок ZnO, легованих Co. Вимірювання температурних залежностей опору, ефекту Холла були виконані стандартною чотирьохконтактною методикою в кріостаті (T = 1, 3 - 295 K) у магнітному полі B = 6 Tл. Залежність ЕРС Холла від магнітного поля в плівці нелегованого ZnO є лінійною у всьому дослідженому інтервалі температур і магнітних полів. У плівках Zn, легованого кобальтом, лінійна сталої Холла від магнітного поля спостерігалася при температурах вищих 77 К. При більш низьких температурах залежність ЕРС Холла від магнітного поля в плівках, що містять Co, була лінійною, а при температурах нижче 4,2 К немонотонною [55-57, 72, 86].



Рис. 1.10. Залежність сталої Холла від температури для плівки Ві в інтервалі температур підкладки від 80 °С до 200 °С у магнітному полі з індукцією 0,1 Тл. Адаптовано із роботи [56]



Рис.1.11. Температурна залежність коефіцієнта Холла для плівки Ві (Те 0.05 ат. %) товщиною 0,2; 0,4 й 0,46 мкм. Адаптовано із роботи [56]

Така температурна залежність ЕРС Холла вказує на перевагу переносу електронів у зоні провідності при високих температурах і стрибкового транспорту при низьких. Коли основний внесок в електропровідність дають електрони в зоні провідності, стала Холла пов'язана з концентрацією електронів співвідношенням  $n = 1/eR_{\rm H}d$ .

Окремою групою двокомпонентних матеріалів вступають спін-клапани і нанокомпозити, у т.ч. і біосумісні, на основі металів, напівпровідників та їх оксидів [88-90]. Авторами [88] дослдіжені властивості тришарових плівок спін-клапанного типу Co/Cu/Ni<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub> при x = 20–80 ат.%, які були сформовані методом електронно-променевої конденсації. Вивчення фазового стану і магніторезистивних властивостей проводили для свіжосконденсованих і відпалених до 400, 550 та 700 К плівок. Установлено, що фазовий стан, кристалічна структура та магніторезистивні властивості систем Co/Cu /Ni<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub> суттєво залежать як від складу Ni<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>, так і від умов термообробки.

У роботі [89] досліджувались магніторезистивні та магнітні властивості тонкоплівкових нанокомпозитів на основі феромагнітного металу Со та ізолятора SiO<sub>2</sub>, нанесених при кімнатній температурі, а потім відпалених до 700 К. Результати показали, що при концентрації Со 40  $\leq x \leq 60$  ат.%. Цей діапазон концентрацій відповідає площі попереднього поглинання згідно з магнітними дослідженнями. Для зразків з x> 70 ат.% установлено, що анізотропний характер магнітоопору, властивий однорідним феромагнітним матеріалам. Процес відпалювання в діапазоні температур від 300 К до 700 К в магнітному полі практично не впливав на магніторезистивні властивості тонких плівок на основі Со і SiO<sub>2</sub> в усьому діапазоні концентрацій.

У роботі [90] досліджена термостабільність магнітних характеристик спінклапанних структур Co/Ag/Fe та Co/Ag/Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>. Для систем першого типу використовувались дві конкретні товщини 3 і 20 нм та різне розташування магнітних шарів. Для другого типу використовували різну товщину проміжного шару Ag. Дослідження кристалічної структури проводили за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа. Результати демонструють, що кожен досліджуваний зразок не містить твердих розчинів, інтерметалідних сполук або домішок. Встановлено, що серед спін-клапанних структур першого типу найбільш стійкими є структури з відносно товстим шаром Со. Заміна шару Fe на Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> призводить до покращення стабільності магнітних властивостей при високих температурах (до 750 K).

Авторами [91] досліджений вплив статичного магнітного поля низької інтенсивності на мікроструктуру і параметри брушиту як композитного матеріалу методом рентгенівської дифракції та просвічуючої електронної мікроскопії. Було показано, що цей ефект має місце залежно від конфігурації магнітного поля або часу синтезу, що дозволяє досягти керованості основними властивостями отриманого матеріалу. Вплив магнітного поля призводить до зменшення розмірів кристалітів.

Сучасні дослідження в галузі матеріалознавства та фізики твердого значною міру акцентовані на вивченні магнітооптичного ефекту Керра (МОКЕ) в багатошарових і багатокомпонентних плівках з точки зору їх досить широких перспектив і технічного потенціалу як магнітних носіїв інформації з надвисокою цільністю запису інформації. МОКЕ залежно від кута, який вимірюється, має свої варіанти – полярний і екваторіальний [262, 263]. Накопичено значний експериментальний матеріал з досліджень ефекту МОКЕ в мультишарах Со(Fe)/Pt(Pd) [264 – 266] в умовах формування в них т.р. і упорядкованих фаз. Сходинкоподібна залежність МОКЕ свідчить про швидкодію функціонального елементу, яка може забезпечити його ефективну роботу в режимі переключень.

### Висновки до Розділу 1

1. Незважаючи на значну кількість теоретичних та експериментальних результатів стосовно структурно - фазового стану двокомпонентних металевих плівкових матеріалів, недостатньо вивченими залишаються властивості двокомпонентних плівок на основі металів і напівпровідників: відсутні систематичні дані про умови формування (товщина зразків, температура осадження і термообробки; концентрація атомів) у них інтерметалідів, упорядкованих фаз та сплавів.

2. Стосовно електрофізичних властивостей тонких плівок, залишається проблема незначного об'єму досліджень температурних і концентраційних ефектів в питомому опорі та ТКО в системах з прогнозованим фазовим складом та узагальнення результатів для плівкових сплавів метал/напівпровідник.

3. Дослідження магніторезистивних властивостей (МО, ГМО і ефект Холла) дозволяють запропоновувати нові варіанти приладових плівкових структур як чутливих елементів багатофункціональних сенсорів температури, деформації, переміщення і магнітного поля із стабільними робочими характеристиками з високою температурною стабільністю і антикорозійну стійкість, малим температурним, польовим і концентраційним дрейфом характеристик.

4. На сучасному етапі розвитку інтегрованої мікроеклектроніки мають місце актуальні проблеми як із фундаментальної точки зору (розробка більш досконалої теоретичної моделі), так і прикладного характеру (установлення температурних, деформаційних і польових характеристик) плівкових чутливих елементів сенсорів різних типів на основі плівок метал/напівпровідник.

### Розділ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Аналіз літературних даних дав змогу сформулювати основні напрямки дисертаційної роботи, які полягають у проведенні систематичних досліджень мікроструктури, фазового складу, терморезистивних, магніторезистивних і магнітооптичних властивостей плівкових сплавів на основі Fe i Ge з точки узагальнення результатів щодо пояснення фізичних процесів і властивостей плівок та їх практичного застосування як елементів сенсорної електроніки.

Для виконання поставлених в дисертаційній роботі завдань використовувалися такі експериментальні методи:

- вакуумної конденсації металів і напівпровідників (високовакуумна установка Інституту фізики Університету ім. Й. Гутенберга, м.Майнц, Німеччина та установка ВУП-5М);

- просвічуючої електронної мікроскопії та дифракції електронів (просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К);

кварцового резонатора та оптичної інтерферометрії;

- енерго-дисперсійного аналізу (растровий електронний мікроскоп JEOL 6610LV);

- магніто-оптичного ефекту Керра (МОКЕ).

## 2.1. Прилади і обладнання для отримання плівкових систем

Одно-, дво- і багатошарові плівкові системи на основі металів (Fe, Cu, Cr) і напівпровідника (Ge) були отримані шляхом пошарової конденсації термічним випаровуванням і електронно-променевим методами. Відомо (див., наприклад, [5, 54, 58]), що формування плівкових сплавів використовується декілька методів. Це і традиційні методи, такі як одночасна вакуумна конденсація, випарування масивних сплавів, електрохімічне осадження, високочастотне випарування, а також метод отримання сплаву методом пошарової конденсації окремих компонент з подальшим термообробкою. Останній метод, як і

більшість з перерахованих вище, має свої переваги і недоліки. Однією з переваг є стабільність сплаву після термообробки, що дає можливість вивчати фізику процесів у плівкових зразках та застосовувати їх як чутливий елемент сенсорів різного функціонального призначення, у т.ч. і багатофункціональних. Але при дослідженні властивостей плівкових систем важливим питанням, яке потрібно враховувати, є матеріал підкладки. Він має задовольняти деяким вимогам. Найголовнішою вимогою – є забезпечення мінімальної шорсткості підкладки, адже на неї конденсується нанорозмірна плівка.

У роботі використовувалися вже стандартні ситалові підкладки для електрофізичних (терморезистивних) магніторезистивних вивчення та властивостей. Ситал – склокерамічний матеріал, отриманий за допомогою Mae тонкозернисту полікристалічну термообробки скла. структуру та характеризується відносно високою твердістю (6,5-7 од. за шкалою Мооса) та механічною міцністю (250 МПа при згинанні), має електроізоляційні властивості та високу термічну стійкість (до 1300 К).

Для отримання та термообробки плівкових зразків на основі Fe та Ge застосовувалась надвисоковакуумна установка Інституту фізики Університету ім. Й. Гутенберга (м. Майнц, Німеччина) (тиск залишкових газів 10<sup>-9</sup> Па) та вакуумна установка ВУП-5М (технологічний вакуум 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-4</sup> Па). Низький робочий тиск досягається використанням 3 типів насосів: форвакуумного, турбомолекулярного та магніторозрядного. Для досягнення середнього вакууму в робочому обє'мі використовувався комбінований безмасляний форвакуумний насос HiCube 80 Classic та турбомолекулярний HiPace 80 (виробництво Pfeiffer vacuum). Таке поєднання дало можливість досягти вакууму 10<sup>-5</sup> Па (Рис.2.1). При осадженні заліза та германія використовувався метод електронно-променевої гармати. Швидкість осадження становила 1-5 нм/с, що дало можливість більш точно контролювати товщину зразків (*d*), яка вимірювалася двома методами: методом кварцового резонатора в процесі конденсації та оптичної інтерферометрії.

Розрахунок товщини проводився за в співвідношеннями:

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q^2} \cdot \left(f_q - f\right)$$

де  $D_q$  та  $D_f$  – густина кварцу і речовини, яка конденсується, відповідно;  $f_q$ , f – резонансна частота кварцу до і після конденсації металу;  $N_a = 1,668 \cdot 10^3 \, \Gamma \mu \cdot M$  – частотна стала для кварцової пластини.

$$d = \frac{\Delta}{l} = \frac{\lambda}{2}$$

де *l* – відстань між інтерферометричними мінімумами;

 $\Delta$  – зміщення мінімумів;

 $\lambda$  – довжина зеленого світла ( $\lambda_3 = 534$  нм).

Кожен з методів дає свою похибку  $\pm 0,1$  та 1 нм відповідно, яка залежить від конструктивних можливостей приладів. Зразки для дослідження електрофізичних (електричних і терморезистивних), магніторезистивних властивостей та вивчення структурно-фазового складу отримували в одному технологічному циклі, що дало змогу отримувати більш точні результати для окремо взятої системи. Для електронографічних досліджень плівкові зразки конденсували на мікроскопічні мідні сіточки з наперед нанесеним шаром вуглецю із товщиною до 20 нм. Для отримання плівкового сплаву свіжосконденсовані зразки піддавалися термообробці до 600, 700 та 900 К з стабілізацією протягом 30 хв. Швидкість нагрівання становила 10 К/хв.

У вакуумній камері ВУП-5М (Рис.2.1 а) конденсувалась плівка на кварцову підкладку, яка в свою чергу приєднана до генератора, який підключений до частотоміра (Рис.2.1 б) та за допомогою СОМ – USB адаптеру (Рис.2.1 в) (Рис.2.1 з'єднаний 3 комп'ютером г). Матеріали для випаровування розміщувалися на однаковій відстані від зразка та розділялися заслінкою. Кварцова підкладка приєднувалася до генератора імпульсів частотою 10МГц. Для контролю величини магнітного поля використовувався автоматичний складався із 8-канального, 16-бітного АЦП АDAM-4118, комплекс, що



Рис. 2.1. Схема автоматизованого контролю товщини плівкових зразків під час конденсації: ВУП-5М (а), частотомір (б), СОМ – USB адаптер (в), комп'ютер (г)

перетворювача інтерфейсів ADAM-4520, схеми керування джерелом високого струму, персонального комп'ютера.

### 2.2. Методи дослідження кристалічної структури та фазового складу

Для дослідження кристалічної структури фазового складу та використовувалися методи електронної мікроскопії та електронографії (просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К з максимальною роздільною здатністю 0,2 нм та збільшенням 1,3·10<sup>5</sup> крат), що дали змогу проаналізувати технологічні умови (температура відпалювання, концентрація атомів окремих компонент та ін.), при яких спостерігається фазоутворення.

Методи ПЕМ дозволяє одержати інформацію про розміри, концентрацію та форму кристалітів (зерен); морфологію поверхні зразка; характер меж зерен; про дефекти кристалічної будови: вакансійні комплекси, дефекти пакування, двійники, лінійні та гвинтові дислокації, центри напружень. Розшифровка електронограм здійснювалася за традиційною методикою, яка детально описана в роботах [5, 54, 55, 91], та включає в себе використання електронографічних співвідношень. Це закон Бреггів, співвідношення, що пов'язує сталу приладу і діаметри дифракційних кілець, квадратичні форми та інші співвідношення. Рівняння, що пов'язує кут розсіювання з довжиною хвилі та міжплощинними відстанями (закон Бреггів) має вигляд:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda , \qquad (2.1)$$

де *d*<sub>hkl</sub> - міжплощинна відстань (*hkl* – індекси Міллера); *n* – порядок відбиття хвилі (в електронографії *n*=1).

Співвідношення, що показує як залежить зв'язок між діаметром дифракційного кільця сталою приладу. У зв'язку з тим, що кути  $\Theta$  мають малу величину (2 – 4°), можна записати  $tg 2\Theta \cong \sin 2\Theta \cong 2\Theta = D/2L$ . Із (2.1) визначаємо  $2\Theta$  як відношення  $2\lambda/2d_{hkl} = \lambda/d_{hkl}$ . Звідси

$$D/2L = \lambda/d_{hkl}$$
 also  $D \cdot d_{hkl} \cong 2L \cdot \lambda$ . (2.2)

Величина  $2L \cdot \lambda = C$  одержала назву сталої приладу:

$$C = 2L \cdot \lambda = (D \cdot d_{hkl}). \tag{2.2'}$$

Для розрахунків електронограм від невідомого зразка необхідно скористатися наступними рівняннями електронографії. Рівняння, т.зв. квадратична форма, у випадку кубічної сингонії має такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2} \,. \tag{2.3}$$

Із співвідношення (2.4) слідують такі рівняння [27]:

$$\frac{1}{d_{h1k1l1}^2} : \frac{1}{d_{h2k2l2}^2} : \frac{1}{d_{h3k3l3}^2} : \dots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots$$
(2.4)

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} .$$
 (2.5)

Для розрахунку параметрів гексагональної решітки використовувалось співвідношення:

$$a_{hk0} = 2d_{hk0} \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{h^2 + hk + k^2}, \ C_{00l} = l \cdot d_{00l}.$$
(2.6)

### 2.3. Методика дослідження електрофізичних властивостей

Комплексні дослідження терморезистивних, магніторезистивних та магнітооптичних властивостей та електронографія можуть дати відповідь стосовно взаємозв'язку концентраційної залежності компонент в плівкових системах на основі Fe та Ge. Спочатку більш детально зупинимося на дослідженні терморезистивних властивостей.

Вивчення терморезистивних властивостей проводили у вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску залишкових газів 10<sup>-4</sup> Па. Для цього плівка розмірами 1 см х 1 мм конденсувалася на ситалову підкладку (2 х 1) см. Приклади ЕДС спектрів від плівкового зразка Fe(10)/Ge(6,5)/ Fe(10)/П, термовідпаленого до 600 (а) та 800К (б), наведені на рис.2.2.

Для отримання температурних залежностей питомого опору і термічного коефіцієнту опору (ТКО) використовувався пристрій, зображений на рис. 2.3. Плівкові зразки були оброблені протягом двох стабілізаційних циклів «нагрівання - охолодження» при постійній швидкості 8-10 К/хв. На основі співвідношення  $\beta = (1/R_n) (\Delta R/\Delta T)$  проводився розрахунок величини ТКО. Для вимірювання електричного опору застосовувався високоточний цифровий вольтметр АРРА-109 з похибкою вимірювання опору ± 0,06 %. Температуру контролювали за допомогою хромель-алюмелевої термопари та цифрового вольтметра UT-70B, що забезпечувало прийнятну точність ± 1 К.

Вимірювання вольт-амперних характеристик було проведено з використанням приладу на основі пристрою збору даних NI myDAQ з технологією віртуальних приладів NI LabVIEW.

Основні технологічні параметри: діапазон робочих напруг  $\Delta U = (-20) - (+20)$ В; напруга живлення 220В; безпечність; діапазон робочих температур:  $\Delta T = +(5-40)^{\circ}$ С; можливість проведення вимірювань для зразків різного розміру і форми (опір від 10 Ом до 10 кОм).



Рис. 2.2. ЕДС спектри від плівкового зразка Fe(10)/Ge(6,5)/Fe(10)/П, термовідпаленого до 600 (а) та 800К (б)



Рис. 2.3. Схема пристрою для відпалювання плівкових зразків зверху (а) і збоку (б): 1 – вольфрамова спіраль; 2 – столик; 3 – екрануючий кожух; 4 – притискні контакти; 5 – зразок; 6 – термопара

Вимірювальна система виконує функції аналогового вводу і виводу, цифрового вводу-виводу, аудіовходу-виходу, джерела живлення, цифрового мультиметра (DMM) з USB та складається із блоку зміни точності вимірювання та блоку для зняття, обробки і виведення інформації, перемикача S1, змінного резистору R1 номіналом від 100 Ом до 10 кОм, чотирьох резисторів різних номіналів R2-R5 (160; 520 Ом; 1,2; 8,9 кОм), контактів для вимірювання опору та двох вольтметрів. Результати вимірювань транспортуються через кластери типу Enum Type Definition (для пересилання команд), та String (для пересилання даних). Для зберігання результатів використовується зсувний регістр циклу «while» потоку «consume», кінцевого автомату. На лицьовій панелі програми в автоматичному режимі відображається вольт-амперна характеристика.

# 2.4. Прилади і обладнання для вивчення магніторезистивних, магнітооптичних властивостей і ефекту Холла

Вимірювання МО проводились у двох геометріях (рис.2.4): паралельній геометрії (СІР – current-in-plane –конфігурації), коли напрям протікання струми паралельний до площини інтерфейсу та перпендикулярній геометрії (СРР – currentperpendicular-to-plane – конфігурації). В останньому випадку напрям протікання струму ортогональний (перпендикулярний) до площини плівки.



Рис. 2.4. Схеми поздовжньої (а), поперечної (б) та перпендикулярної (в) геометрій вимірювання магнітоопору

На вибір геометрії вимірювання вплинули, головним чином, розміри зразка. Через малу довжину, а, отже, і невеликий опір, довелося відмовитися від СРРконфігурації, тому вимірювання проводилися лише в паралельній геометрії.

Вимірювання магніторезистивних властивостей проводилося при кімнатній температурі в трьох геометріях: поздовжній – магнітне поле паралельне струму і зразку ( $B // I, \Pi$ ), поперечній – поле перпендикулярно струму та паралельно зразку ( $I \perp B \parallel \Pi$ ) та перпендикулярній – лінії магнітної індукції перпендикулярні до струму та зразку ( $B \perp I, \Pi$ ), де B – індукція магнітного поля, I – електричний струм і  $\Pi$  – підкладка, з використанням автоматизованого комплексу, будова і схема функцінування якого який більш детально описані в роботі [59].

Автоматизований комплекс (рис.2.5) складається з таких основних частин: електромагніту, магнітне поле якого складає 500 мТл; для живлення котушок використовувався уніполярний блок Philips PM 2811; мультиметр для вимірювання опору Keithley 2000 Digital; 12-бітний АЦП-ЦАП NI USB 6008; система реле для зміни полярності магнітного поля; модуль повороту зразка. Розглянемо уніполярний блок живлення Philips PM 2811 та мультиметр Keithley 2000 Digital. Мультиметр Keithley 2000 в роботі використовувався для вимірювання електричного опору. Для цього передбачені дві схеми: двоточкова та чотириточкова. Нами була використана чотириточкова схема вимірювання електричного опору, яка має декілька переваг. По-перше, значення опору отримуємо більш точні, а по-друге, зникає необхідність використовувати додатковий блок живлення для пропускання струму через зразок.

Кроковий двигун дозволяє точно позиціонувати тримач контактів зі зразком у магнітному полі. Механіка реалізована за допомогою алюмінієвого валу, на якому закріплено шестерню, що забезпечує зменшення передачі одиничного кута повороту в 3 рази і відповідає куту повороту в 1°. 8 точкових пружинних позолочених контактів рівномірно розміщені та закріплені на тримачі, який виготовлено із пластини склотекстоліту товщиною 1,5 мм. Для фіксування точкових контактів на двосторонній пластині було міцного використано методику виготовлення печатних плат. У процесі формування шаблону та подальшому травленні були сформовані мідні доріжки шириною 1 мм. Провідники, що з'єднують точкові контакти із системою вимірювання опору відводяться від тримача контактів за допомогою тонких гнучких мідних провідників, що дозволяє без перешкод обертати зразок. Всі елементи модуля виконано з немагнітних матеріалів для виключення впливу магнітного поля на механізм повороту та тримач зразка з контактами. Досліджуваний зразок розміщувався поряд зі стаціонарно встановленим датчиком Холла, що дозволяє зменшити похибку та підвищити точність експериментальних даних.

Для стабільного керування магнітним полем між осердям електромагніту необхідно встановлювати відповідні дискретні значення напруг і струмів. Для цього ми користувалися блоком живлення Philips PM2811 [60], який і дозволяє задати необхідні значення напруги та струму та записати їх у своєрідну таблицю. Також в даного приладу є функція збереження цих значень в енергонезалежній пам'яті. Ця перевага даного приладу дозволяла один раз задати відповідні значення струму та напруги, а потім весь час ними користуватися. Для автоматизованої системи [59] було створено таку таблицю з 999 елементів (це максимально допустима кількість значень, які може запам'ятати даний прилад). Значення розподілені наступним чином. Початок – 0 В, а максимальне значення – 5 В відповідало індукції магнітного поля 450 мТл.



Рис. 2.5. Автоматизований комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей: структурна схема автоматизованої системи (а); зовнішній вигляд столика для плівкового зразка (б)

Дані записувалися в регістрах 1-500. А від максимального значення (25 В) і до 0 В – в регістрах 501-999. Управління блоком живлення здійснюється за допомогою імпульсів, які подавалися на тригерні входи з цифрових виходів NI USB 6008.

Зразок розміщується між осердями електромагніту та складається зі столика для розміщення зразка, тримача контактів та крокового двигуна, який використовується для повороту зразка. Позолочені контакти розміщувалися таким чином, що можна змінювати геометрію протікання стуму відносно прикладеного зовнішнього магнітного поля без зміни положення плівки. Вимірювання опору проводилось за стандартною чотириточковою схемою з паралельною геометрією протікання струму. Працює автоматизований комплекс під управлінням програми розробленої у середовищі графічного програмування LabVIEW 2012. Панель управління наведена на рис. 2.5.

Магніторезистивні властивості характеризуються величиною нормального магнітоопору (МО), анізотропного (АМО) та гігантського (ГМО) магнітоопору, чутливістю до магнітного поля ( $S_B$ ), коерцитивною силою ( $B_C$ ), величиною залишкової намагніченості ( $B_R$ ) та поля насичення ( $B_S$ ).

Розрахунок магнітоопору проводився за формулою:

$$MO = \Delta R / R(0) = (R(B) - R(0)) / R(0), \qquad (2.3)$$

де R(B) і R(0) – опір зразка у зовнішньому магнітному полі та при його відсутності.

Магнітооптичний ефект Керра (МОКЕ), який використовується для отримання інформації про доменну структуру, магнітну анізотропію, величину намагніченості, коерцитивну силу, швидкість переключення та спінову поляризацію магнітних компонент в плівкових структурах, спостерігається при відбитті світлового променю від намагніченої поверхні, внаслідок чого змінюються інтенсивність поляризації світла.

В основі принципу роботи даної установки лежать два магнітооптичні ефекти. Це ефект Керра, суть якого полягає у відбитті від зразка поляризованого світла та ефекту Фарадея – зміна поляризації світла при проходженні крізь середовище. У процесі вимірювання будується залежність кута повороту Керра, що визначається за допомогою модулятора Фарадея від індукції магнітного поля. Для генерування світлового пучка використовувався напівпровідниковий лазер фірми «Voltcraft Labornetzgerät» TNG 30 з довжиною хвилі 670 нм. Промінь, що вийшов з поляризатора проходив через збиральну лінзу та відбивався від поверхні зразка, тим самим еліптично поляризувався. Потім світловий пучок передавався через фокусуючу лінзу та модулятор Фарадея, що представляв собою осердя з оптичного скла розміщене у соленоїді. Поле соленоїда повертало площину поляризації на кут  $\Theta_{\kappa}$ , що пропорційний до струму, який протікає через модулятор Фарадея. Струм модулятора контролювався підсилювачем компанії EG&G Princeton Applied Research. Таким чином, поворот кута Керра залежав від струму та напруги на модуляторі Фарадея і на основі цих параметрів була отримана залежність I(U). Параметри котушок магнітів були такими: максимальне магнітне поле  $B_{max} = 150$  мТл та максимальне значення струму  $I_{max}$ 5.5 А. Експеримент проводили в двох геометріях: поздовжній = та перпендикулярній. Установка схематично наведена на рис. 2.6.

Для перерахунку величини МОКЕ у повздовжній (a) та перпендикулярній

(б) геометріях струму I в кут  $\Theta_{\kappa}$  та напруги U в поле B було використано співвідношення:

$$\Theta_K = A + B^{\cdot} \operatorname{arctg}(C U),$$

де A, B та C = const, що характеризують лінзу циліндра Фарадея.

У даному випадку A = 0; B = 35,5 та C = 0,195; F = K + L arctg(MI), де K, L та M = const, що характеризують лінзу циліндра Фарадея, де K = 0; L = 165 та C = 0,237. У перпендикулярній геометрії вимірювання МОКЕ зразок розташовувався так, щоб його поверхня була перпендикулярна до ліній магнітного поля. Пучок світла проходив через отвір в одній з котушок, відбивався від площини плівки та виходив через той самий отвір. Потім світло відбивалося під кутом 90° та потрапляло на циліндр Фарадея (рис. 2.66). Необхідною умовою вимірювання методом МОКЕ є контроль кута між аналізатором та поляризатором, який повинен дорівнювати 90°. Контроль здійснюється за допомогою осцилографа.

Для визначення еліптичності світла перед циліндром Фарадея ставиться чвертьхвильова лінза. Дослідження магнітоопору та МОКЕ проводили в різних геометріях вимірювання. В залежності від методу дослідження здійснювався поворот зразків на різні кути  $\alpha$  та  $\varphi$ . Представлена методика дала змогу побудувати залежності  $B_C$  від кута повороту зразка  $\alpha$ .

Для дослідження ефекта Холла в плівкових системах на основі Fe і Ge використовувалася автоматизована система, розроблена на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики СумДУ (рис.2.7). В плівкових наноструктурах довільної геометричної форми використовується методика Ван дер Пау [55], яка дозволяє вимірювати величини питомого опору та  $R_{\rm H}$ .

Чотирьохточковий метод базується на явищі розходження струму в точці приєдання контакту металічного вістря з поверхнею плівки. Якщо товщина шару є не значною в порівнянні з відстанями між загостреними зондами та краї плівки знаходяться на достатньо великій відстані від них, то напруга при розташуванні зондів вздовж прямої лінії визначається виразом [56]:





Рис. 2.6. Схематичне зображення установки для вимірювання МОКЕ



Рис.2.7. Схема автоматизованого комплексу для вимірювання гальваномагнітних властивостей плівкових зразків: 1 – персональний комп'ютер; 2 – джерело живлення, 3 – ADAM-4520; 4 – блок керування джерелом струму, 5 – блок релє, 6 – джерело високого струму, 7 – магніти; 8 – зразок (датчик SS49)

$$U = \frac{IR_s}{2\pi(\ln 2 - \ln 0.5)}.$$

Опір визначається за співвідношенням:

$$R_{\rm s} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} = 4,532 \ \frac{U}{I} = C \frac{U}{I},$$

де *I* – струм через зовнішні електроди; *U* – різниця потенціалів, що вимірюється між двома внутрішніми зондами вольтметром з високим вхідним опором; *C* – коефіцієнт, який залежить від геометрії досліджуваного зразка та геометрії розташування зонда на поверхні.

При пропусканні через контакти постійного електричного струму (наприклад, I = 1 мА), між ними виникає різниця потенціалів ( $U_H$ ), яка використовувалася для визначення сталої Холла:

$$R_{H} = \frac{U_{H} \cdot d}{I \cdot B} = \frac{d \cdot \left( (U_{42}^{+} - U_{24}^{+}) + (U_{24}^{-} - U_{42}^{-}) + (U_{31}^{+} - U_{13}^{+}) + (U_{13}^{-} - U_{31}^{-}) \right)}{2 \cdot B \cdot I}.$$

Для нанорозмірних плівок величина напруги Холла обернено пропорційна товщині плівки, що обумовлює високі значення напруги і чутливості  $S = (\Delta U_{\text{вих}}/U_0)/(\Delta B/B_0)$  при малих товщинах. Мінімально можливе значення постійного струму при вимірюванні опору визначається чутливістю вимірювальних пристроїв, максимальне – ступенем нагрівання зразків.

### Висновки до Розділу 2

1. Для виконання дисертаційної роботи у відповідності із специфікою вивчення властивостей двокомпонентних плівкових сплавів на основі Fe i Ge були застосовані такі методи їх отримання і дослідження: пошарова вакуумна конденсація; просвітлювальна електронна мікроскопія, електронографія, енергодисерсійний аналіз, резистометрія, резистивний метод вимірювання магнітоопору і гігантського магнітопору, чотири точковий метод вимірювання ефекту Холла, магніто-оптичні вимірювання методом МОКЕ.

2. Шляхом варіювання швидкості конденсації та температури підкладки, при постійному тиску залишкових газів, на основі одношарових плівок металів і напівпровідника були сформовані двокомпонентні плівкові системи, фазовий склад яких після відпалювання в інтервалі температур 300-900 К відповідає магнітним фазам FeGe s FeGe<sub>2</sub>.

3. Дослідження особливостей температурних залежностей електричного опору і ТКО в інтервалі температур 300 – 900 К та проведення мікроаналізу дозволяє вивчити фізичні процеси, які обумовлюють перерозподіл компонент і процеси фазоутворення.

4. Дослідження електрофізичних і магніторезистивних властивостей, ефекту Холла і вольт-амперних характеристик плівкових зразків на основі Fe і Ge було проведено при прогнозованому формуванні їх фазового складу залежно від концентрації атомів окремих компонент.

### Розділ 3.

# ФАЗОВИЙ СКЛАД, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Fe I Ge

## 3.1 Мікроструктура і процеси фазоутворення в одно- та двокомпонентних плівках

Дослідження фазового складу плівкових систем на основі Fe і Ge вказують на його залежність від температур підкладки і відпалювання. Зокрема, при конденсації плівок Ge на аморфні підкладки (плівка вуглецю, ситал) вони також мають аморфну структуру, а при конденсації на плівку Fe – квазіаморфну (ка-Ge, відносно низькі температури підкладки) або кристалічну (к-Ge) структуру. Плівки Fe незалежно від температури підкладки мають кристалічну структуру. Кристалічні плівки Ge при конденсації у вакуумі утворюються лише при температурах вищих деякого порогового значення. Температура переходу з аморфного стану в кристалічний ( $T_{a-\kappa}$ ) у сконденсованих плівках Ge у більшості робіт [17, 24, 25], присвячених вивченню конденсації Ge на кристалічні підкладки (NaCl, CaF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) у технологічному вакуумі 10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup>Па, лежить в температурному інтервалі 593 – 673 К.

Свіжесконденсовані плівки Ge, отримані нами, при  $T_n$ =300К були аморфними. Під час термообробки при температурі  $T_{a\to\kappa}$  близько 590 К відбувся фазовий перехід з аморфного до кристалічного стану. Температуру  $T_{a\to\kappa}$  було визначено по залежності R(T), оскільки при T=590 К спостерігалось стрибкоподібне зменшення електричного опору. Розрахунки енергії активації за тангенсом кута залежності ln  $\rho$  від 1/(2kT) показали, що її значення змінилось з 0,70 до 0,67 eB.

Кристалічні дрібнодисперсні плівки Ge мають кубічну структуру типу K4 із слідами оксидної фази GeO<sub>2</sub> з тетрагональною решіткою типу T4. Параметри решітки для Ge та GeO<sub>2</sub> складають a=0,566; a=0,469, c=0,273нм ( $a_0=0,5631$ ;  $a_0=0,4403$ ,  $c_0=0,2866$  [12]) відповідно.



Рис.3.1. Дифракційні картини (а, б) та мікроструктура (в) свіжосконденсованих плівок Ge(20 нм)/П (а) і Ge(40 нм)/П (б, в) (аморфний стан).



Рис.3.2. Дифракційні картини (а, в) та мікроструктура (б, г) від відпалених до 800 К плівок Ge різної товщини (кристалічний стан): а – 20; в – 40 нм

При вивченні фазового стану і мікроструктури одношарових плівок Ge як компонент двокомопонентних систем на основі Fe і Ge нами установлено, що плівки Ge при відносно низьких температурах мають аморфну структуру і при певній температурі кристалізуються. Так, наприклад, плівка  $Ge(20)/\Pi$  до T = 520К знаходиться в аморфному стані (Рис.3.1); при менших товщинах область стабілізації аморфної фази зміщується в бік більших температур. При T = 570 К плівка Ge(20)/П кристалізується, але знаходиться в дуже дисперсному стані (середній розмір кристалітів L<sub>ср</sub> = 10 – 15 нм); при температурі T = 620К полікристалічну структуру (Рис.3.2) із *L*<sub>ср</sub>≅ 25 нм. На плівка має електронограмах від одношарових плівок Ge фіксуються сліди діоксиду германію GeO<sub>2</sub> у вигляді дуже слабких ліній (102) і (203), у той же час при відпалюванні плівки Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/П до T = 1070 К (Рис.3 б) ці лінії на електронограмах відсутні, що говорить про розпад GeO<sub>2</sub>.

Електронно-мікроскопічні дослідження кінетики кристалізації плівок Ge вказують на двостадійність цього процесу. Наприклад, у відносно тонких плівках (до 10 нм) при відпалюванні до 570К формується дві підсистеми кристалітів: перша із середнім розміром кристалітів  $L_1 \cong 5$  нм і концентрацією  $n_1$  $\cong 10^{15}$  м<sup>-2</sup> та друга підсистема: L<sub>2</sub> $\cong 60-70$  нм та  $n_2 \cong 3 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. У плівках товщиною більше 20 нм і відпалених в інтервалі 570 – 800 К також мають місце дві підсистеми кристалітів: L<sub>1</sub> = 60 - 80 нм і L<sub>2</sub> = 115 - 160 нм та загальною концентрацією N  $\cong 2,5 \cdot 10^{14}$  м<sup>-2</sup> (Рис.3.2). При температурі 800К відбувається утворення оксиду GeO<sub>2</sub> у відносно малій кількості, але електронографічно він фіксується. Додатковим підтвердженням процесів окислення служить спостереження муарових візерунків, оскільки GeO<sub>2</sub> формується не у вигляді окремих кристалітів, а на поверхні вже сформованих. Формування муарових візерунків відбувається в зв'язку з близькими значеннями деяких міжплощинних відстаней α-Ge i GeO<sub>2</sub> (наприклад, d<sub>220</sub>  $(\alpha$ -Ge)  $\cong 0,2096$  нм i d200 (GeO<sub>2</sub>) ≅ 0,2102 нм).

Аналіз мас-спектрів свідчить про те, що поверхні зразків збоку підкладки та вакууму забруднені оксидами FeO<sub>x</sub>, GeO<sub>x</sub> хоча в об'ємі плівки їх нема. У двошарових плівках Ge/Fe при термообробці спостерігається дифузійні процеси, що суттєво може вплинути на електронно-кінетичні властивості на межах зерен. На рис.3.3 зображені дифузійні профілі від плівок Fe/Ge у вихідному стані та після відпалювання, коли сформувалась фаза FeGe.



Рис.3.3. Дифузійні профілі від плівкової системи Fe/Ge у вихідному стані (а) та після формування фази FeGe (б)

Згідно з електронографічними даними, параметр решітки плівок Fe та Ge дуже близький до величини *a*<sub>0</sub> для масивних зразків. Це є якісним підтвердженням того факту, що в об'ємі зразка домішкові атоми майже відсутні.

Дослідження фазового складу плівкових систем Fe(10)/Ge(x)/Fe(15)/П, Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П і Fe(5)/Ge(x)/Fe(5)/П при x = 5 - 40 нм у невідпаленому і відпаленому стані вказують на його залежність від температури відпалювання та загальної концентрації атомів Fe і Ge [61]. Товщина окремих шарів була вибрана таким чином, щоб розглянути варіанти різного співвідношення загальної концентрації атомів окремих компонент, а саме:  $c_{Fe} < c_{Ge}$ ;  $c_{Fe} \cong c_{Ge}$  і  $c_{Fe} > c_{Ge}$ .

На електронограмах від тришарових систем на основі плівок Fe і Ge, відпалених до температури  $T_B = 870$  K, у випадку  $c_{Fe} < c_{Ge}$  (Рис.3.4, табл.3.1) фіксуються лінії твердого розчину атомів Fe в Ge (т.р.(Ge, Fe)) із слідами GeO<sub>2</sub> (із лініми вказаними вище), такі плівки мають мілкодисперсну структуру ( $L_{cp} \approx 25 - 30$  нм).



Рис.3.4. Електронограми та відповідні їм мікроструктури одношарових плівок Ge(20 нм)/П після відпалювання до *T* = 520 (а) та 620 К (б)



Рис. 3.5. Електронограми та відповідні їм мікроструктури для невідпаленої (а) і відпаленої до 1070 К (б) тришарової системи Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/П у вихідному стані



Рис. 3.6. Фрагмент фазової діаграми для системи Fe-Ge [16] (a) і елементарна комірка гексагональної решітки фази FeGe<sub>x</sub> (x≅1) [18] (б)

У тришарових системах, відпалених до 1070 К, на основі т.р. (Ge, Fe) формуються германіди заліза FeGe<sub>x</sub>, де  $1 \le x < 2$  (Рис. 3.1). Сформований у результаті відпалювання германід заліза FeGe<sub>x</sub> проявляє антиферомагнітні властивості до 298 – 398 К [21, 22, 25]. На електронограмі також фіксується слабка лінія від фази FeGe<sub>2</sub>. Таким чином, при відпалюванні тришарових систем Fe/Ge/Fe/П при c<sub>Fe</sub> < c<sub>Ge</sub> утворюється т.р.(Ge, Fe), на основі якого формуються германіди заліза FeGe<sub>x</sub> із L<sub>cp</sub> $\cong$  45 - 70 нм.

Особливості структури германіду заліза FeGe були вивчені в роботах [21, 22]. Авторами роботи [17] встановлено, що фаза FeGe може мати ОЦК або гексагональну кристалічні решітки. Фаза FeGe з кубічною структурою [17] може утворюватись при температурах T < 900 К (параметр решітки a = 0,4698 нм). Примітивна комірка гексагональної решітки, що складає третю частину від повної гексагональної комірки і містить 6 атомів, половина з яких – атоми Ge, показана на рис.3.6. Атоми Ge розташовані у вершинах ромбів у верхній та нижній гранях.

Двошарові плівки Ge(20)/Fe(30)/П у невідпаленому і відпаленому стані (рис.3.4, таблиці 3.1 і 3.2) мають кристалічну структуру. У першому випадку утвориться незначна кількість аморфного GeO<sub>2</sub> (a-GeO<sub>2</sub>). На електронограмах

від термовідпалених зразків (рис.3.5б) фіксуються лінії кристалічного к-GeO<sub>2</sub>, ОЦК-Fe та гексагональної фази FeGe.

Проведені дослідження процесів фазових перетворень у тришарових на основі Fe і Ge та одношарових плівках Ge як їх компоненти. Встановлено, що одношарові плівки Ge товщиною до  $d \cong 20$  нм знаходяться в аморфному стані, причому при зменшенні товщини температура переходу  $T_{a \to \kappa}$  із аморфного стану в β-Ge або α-Ge дещо збільшується, але не перевищує 550 К, що задовільно узгоджується із даними роботи [15], згідно яких  $T_{a\to\kappa} = 520 - 620$  К для плівок Ge товщиною 10-25 нм. Відмічаємо, що в одношарових плівках Ge проявляє себе фазовий розмірний ефект [16], в результаті якого у закристалізованих плівках товщиною до 10 нм спостерігається високотемпературна β-фаза Ge при температурах менших 600 К. При товщинах, більших 10 нм утворюється лише низькотемпературна α-фаза. Параметр її решітки змінюється в межах 0,563 -0,565 нм (решітка типу алмазу), що добре узгоджується з літературними даними  $a_0 = 0,5657$  нм для масивного Ge [17]. Деяке зменшення параметра решітки в тонких зразках, як відомо, має типовий характер і також пов'язується з фазовим розмірним ефектом. Високотемпературна β-фаза (решітка типу β-Sn) має параметри решітки a = 0.592 і c = 0.697 нм.

Якщо фаза FeGe сформована на основі  $\alpha$ -Fe, спостерігається збільшення параметра решітки ОЦК-Fe на 0,009 нм та зменшення параметра ГЦТ-Ge на 0,0001 нм (таблиці 3.3 і 3.4). В процесі відпалювання до 600К відбувається розпад т.р. Fe(Ge) з утворенням фази FeGe<sub>2</sub> та вивільненням  $\alpha$ -Fe, що призводить до різкого падіння опору. Також в процесі відпалювання заліковування кристалічної структури плівки та утворення, т.зв. так званої лабиринтної структури, що видно на мікроскопічних знімках структури. Подальше відпалювання до 800К призводить до подальшого утворення фази FeGe<sub>2</sub> в масі вільного  $\alpha$ -Fe.

У сформованих при кімнатній температурі і відпалених в інтервалі 300 - 870 К тришарових плівкових системах у вихідному стані Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/П при x = 4, 6, 8, 10, 15 нм, фазовий склад зазнає змін, оскільки в них формується



Рис.3.7. Мікроструктура і відповідні їй електронограми невідпаленої плівкової системи Ge(20)/Fe(30)/П у вихідному стані (а) та відпаленої до 900 К (б). В дужках вказана товщина в нм



Рис.3.8. Мікроструктура і електронограми від тришарових плівок Fe/Ge/Fe/П у вихідному стані

Таблиця 3.3 - Розшифрування електронограми від свіжесконденсованої плівки Ge(20)/Fe(30)/П вихідному стані

N⁰	I, в.о.	d <sub>hkl</sub> , Å	hkl	Фаза	<i>a</i> , Å
1	С	3,528	110	a-GeO <sub>2</sub>	-
2	ДС	2,03	113	к-Ge	-
			110	ОЦК-Fe	2,860
3	сл	1,811	311	к-Ge	-
4	С	1,44	200	ОЦК-Fe	2,861
5	С	1,197	324	к-Ge	-
6	сл	1,089	420	к-Ge	-
7	сл	0,91	310	ОЦК-Fe	2,858

8	сл	0,83	222	ОЦК-Fe	2,859
	$\bar{a}_{Fe} = 2,859$				

Таблиця 3.4 - Розшифрування електронограми від термовідпаленої до 900 К плівкової системи к-Ge(20)/Fe(30)/П

	T	T	1		
N⁰	I, в.о.	$d_{hkl}$ ,Å	hkl	Фаза	<i>a</i> , Å
1	сл	3,526	110	ка-GeO <sub>2</sub>	-
2	сл	2,879	102	ка-GeO <sub>2</sub>	-
3	сл	2,503	110	ГЦТ-FeGe	5,002
4	ДС	2,029	002 101	ГЦТ-FeGe ОЦК-Fe	-
5	сл	1,623	103	ОЦК-Fe	-
6	сл	1,518	211	ГЦТ-FeGe	-
7	сл	1,445	300	ГЦТ-FeGe	5,004
8	сл	1,251	220	ГЦТ-FeGe	5,003
9	сл	1,147	203	ГЦТ-FeGe	-
10	сл	1,0412	021	ОЦК-Fe	-
ГЦТ –	$\overline{a}_{GeFe} = 5,003$				







Рис.3.9. Мікроструктура та дифракційні картини на вставках від плівкки Fe(10)/Ge(5)/Fe(10)/П у вихідному стані: невідпаленої (а) відпаленої до 600К (б) та 800К (в)





Рис.3.10. Мікроструктура та дифракційні картини на вставках від плівки Fe(10)/Ge(7)/Fe(10)/П у вихідному стані: невідпаленої (а) відпаленої до 600К (б) та 800К (в)







Мікроструктура та дифракційні картини на вставках для  $Fe(10)/Ge(10)/Fe(10)/\Pi$ У невідпаленої вихідному стані: (a) відпаленої до 600К (б) та 800К (в)

розбавлений т.р.(α-Fe) атомів Ge в плівці Fe із ОЦК-решіткою і параметром решітки a = 0,284 нм ( $c_{Ge} = 0$ ) та 0,286 нм ( $c_{Ge} = 12$  ат.%).

Показано, що електронно-мікроскопічно фіксуються деякі кристаліти i3 розмірами і габітусом аналогічними одношаровим плівкам Ge. Не виключено, що поряд з твердим розчином атомів на основі α-Fe відбувається формування і твердого розчину на основі α-фази Ge [73], тобто мова йде про евтектичний стан плівкової системи.

У тришарових плівках  $Fe(10)/Ge(x)/Fe(20)/\Pi$ , крім оксиду, на мікрознімках спостерігаються кристаліти розміром 12 – 20 нм і додаткові лінії на електронограмах, що, скоріше за все, пов'язано із утворенням фази невідомого складу типу Fe<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub> (рис.3.7 і 3.9). При температурах термовідпалювання T<sub>в</sub> > 800К в плівкових системах утворюються рівноважні фази германідів заліза: FeGe i FeGe<sub>2</sub> (рис.3.9-3.11).

Унікальні магніторезистивні властивості наноструктур сформованих на основі феромагнітних металів та напівпровідників дають можливість практичного застосування у мікроприладобудуванні і сенсорній техніці для створення елементів оперативної пам'яті на магнітних наноструктурах, багатофункціональних сенсорів, термостабільних спінових діодів і транзисторів та терморезистивних сенсорів [4].

### 3.2 Електрофізичні властивості: питомий опір та ТКО

Для установлення особливостей температурних залежностей опору і ТКО в дво- і трикомпонентних плівкових системах на основі Fe і Ge слід зупинитись на характеристиці температурних ефектів в металевих плівках заліза. Для плівок Fe (рис.3.12) початок заліковування дефектів фіксується при 500 та 640 К. Слід відмітити, що при  $T_e \cong 750$  К у плівках Fe спостерігається певне зростання питомого опору внаслідок утворення домішок (окислення). При охолодженні і протягом наступних циклів нагрівання-охолодження залежності  $\rho(T)$ для термостабілізованих Fe/підкладка систем спостерігається температурна залежність типова для металевих плівок. Це свідчить про стабілізацію процесів заліковування дефектів кристалічної будови та рекристалізації у плівкових зразках в заданому температурному інтервалі. Особливості залежностей  $\rho(T)$  dметалів обумовлені наявністю d-зони, утвореної електронами незаповненої dоболонки атома. Густина станів цієї зони в залежності від енергії має складний характер, що ускладнює прогнозування температурної залежності, особливо при підвищених температурах.

Температура Кюрі для плівок Fe знаходиться в інтервалі високотемпературної обробки, а характер залежностей якісно узгоджується із даними роботи [74]. Дослідження (див., наприклад, [75, 76]) показали, що дрібнодисперсна структура, утворення домішок внаслідок взаємодії з атомами залишкової атмосфери і процеси фазоутворення в умовах взаємної дифузії атомів компонент, впливають на характер температурних залежностей питомого опору та ТКО металевих плівок.


Рис. 3.12. Температурна залежність опору для одношарових плівок Fe(15)/П



Рис.3.13. Температурні залежності питомого опору  $\rho$ (T) та ТКО  $\beta$ (T) для плівкових систем Ge(40)/Fe(30)/П (a) і Ge(40)/Fe(70)/П(б) у вихідному стані. Після відпалювання – фази FeGe (a) і Fe<sub>2</sub>Ge (б)

Дослідження характеру температурних залежностей опору двокомпонентних плівок на основі Fe i Ge залишається актуальним, оскільки їх застосування головним чином передбачає можливість отримання термостабільності робочих характеристик чутливих елементів сенсорних пристроїв.

Типові температурні залежності питомого опору  $\rho(T)$  і термічного коефіцієнту опору  $\beta(T)$  для систем на основі Ge і Fe представлені на рис.3.13. Їх характерною особливістю [77-79] є велике значення  $\rho$  і, відповідно, - відносно мале значення  $\beta$ , що можна пояснити утворенням обмежених твердих розчинів атомів Ge в шарі Fe. Можна стверджувати, що при віпалюванні в інтервалі 300 – 520К в зразках до великої міри зберігається індивідуальність окремих шарів.

Для залежності питомого опору (рис.3.13а) на першому циклі нагрівання характерне постійне зменшення питомого опору, що свідчить про проходження процесів заліковування дефектів, рекристалізації та процесу фазоутворення, наступні цикли нагрівання-охолодження однакові, що свідчить про стабілізацію електрофізичних властивостей плівкової системи.

Залежність питомого опору для плівкової системи Fe(10)/Ge(10)/Fe(10)/П (у вихідному стані), відпаленої до 800 К, на першому циклі нагрівання характерна незначна зміна питомого опору в температурному інтервалі (300 – 600) К, що пояснюється відсутністю дефектів, які були вже заліковані при попередньому відпалюванні до 600 К. При температурі від 600 до 800 К відбувається різке падіння питомого опору, що вказує на продовження процесів фазоутворення. Наступні цикли нагрівання-охолодження однакові, що вказує на стабілізацію електрофізичних властивостей.

Таким чином, отримані результати вказують на те, що в процесі термовідпалювання плівкових зразків на основі Fe i Ge з фіксованою товщиною шару Fe спостерігається зростання питомого опору на першому циклі нагрівання в інтервалі температур  $\Delta T_1 = 300 - 700$  K, що вказує на інтенсивне заліковування дефектів та його різке спадання при  $\Delta T_2 = 700 - 900$  K, що нами пояснюється [77, 78] процесами фазоутворення, що



Рис. 3.14.Залежність питомого опору від температури для плівкової системи Fe(10)/Ge(20)/Fe(10)/П (фаза FeGe) при відпалюванні до 600 К (а) та 800 К (б).



Рис.3.15. Температурні залежності питомого опору для плівкових систем у вихідному стані Fe(10)/Ge(6)/Fe(10)/П (а); Fe(10)/Ge(10)/Fe(10)/П (б) і Fe(10)/Ge(30)/Fe(10)/П (в). Після відпалювання – фази Fe<sub>2</sub>Ge (а, б); FeGe<sub>2</sub> (в)

ідтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями. Залежності питомого опору та ТКО (на вставках) для плівкової системи Fe(10)/Ge(10)/Fe(10)/П (у вихідному стані), відпалених до 600 та 800К, наведені на рис.3.14.

Температурні залежності (рис.3.15) для II-III циклів термовідпалювання співпадають або проходять паралельно, що свідчить про повну стабілізацію зразка і завершення процесів заліковування і фазоутворення в ньому. Крім того на температурних залежностях видно, що температура переходу із плівки із аморфного стану в кристалічний [79-83] відбувається при температурах  $T_{a\to\kappa} = 580-600$  К в залежності від товщини зразка.

## 3.3 Ексітонний механізм провідності

Одним із механізмів, яким пояснюються властивості систем на основі металів і напівпровідників є екситонний механізм провідності. В таких системах при певних умовах утворюються екситони Ваньє-Мотта – атомноподібні квазічастинки, які складаються із електрона і дірки, зв'язаних кулонівською взаємодією. Екситон не може бути пояснений класичними моделями. Екситон ваньє-Мотта – це уточнення одно електронного наближення в зонній теорії твердого тіла.

Для пояснення механізму провідності в системах метал/напівпровідник зупинимось на результатах досліджень електричних властивостей плівок Cr з покриттям з Ge, що були представлені авторами роботи [53], які спостерігали в системах Ge/Cr/П зменшення питомого опору з ростом товщини плівки германія  $d^{Ge}$  до 1 нм, після чого величина питомого опору не змінюється. Для пояснення одержаних результатів авторами [53] було запропоновано шість механізмів провідності:

✓ модель паралельного з'єднання провідників, яка базується на припущенні про незалежність електричних струмів, що протікають через компоненти двошарової системи Ge/Cr/П;

✓ утворення на МП проміжної фази, яка при паралельному з'єднанні з плівкою Сг призводить до зменшення електричного опору;

✓ дифузізія Cr у можливо частково аморфну плівку Cr, у результаті чого формується відносно товста проміжна фаза з низьким питомим опором;

✓ зміна магнітної структури Сг завдяки нанесенню покриття з Ge, що може привести до зникнення або до зменшення антиферомагнітних властивостей Cr i, як наслідок цього, до зменшення електричного опору;

✓ зміна умов розсіювання для електронів біля МП германію та хрому;

✓ екситонний механізм провідності.

На рис. 3.16 такий тип екситона позначений цифрою 1, але при переході до двошарової плівки можуть утворитись екситони, які позначені на рис.3.16 цифрами 2 і 3. Виходячи із моделі, представленої на рис.3.16, можна оцінити вклад екситонів ВМ в загальний опір двошарової плівкової системи.

Питомий опір плівки може бути обчислений за співвідношенням:

$$\rho' = \frac{\rho_1 \rho_2 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1},\tag{3.1}$$

$$\exists e \ \frac{1}{\rho_1} \equiv \sigma_1 = \frac{n_1 e^2 \lambda_0}{2m^* V}, \ \frac{1}{\rho_2} \equiv \sigma_2 = e n_2 (\mu_e + \mu_p);$$

*m*\*-ефективна маса електрона;

V-середня дрейфова швидкість носіїв електричного струму;

*n*<sub>1</sub> і *n*<sub>2</sub> – концентрація носіїв заряду в плівках Cr і Ge, відповідно;

 $\mu_e$  і  $\mu_p$  – рухливість електронів і дірок в плівці Ge, відповідно.

Для урахування екситонного механізму провідності систему Fe/Ge/П у вихідному стані було розглянуто як тришарову, опір якої дорівнює:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 \rho_2 \cdot \left( d_1 + d_2 + d_2^{"} \right)}{\rho_2 \rho_2 d_1 + \rho_1 \rho_2 d_2^{'} + \rho_1 \rho_2 d_2^{"}},$$
(3.2)

де  $\rho_I \cong 2\rho_2$ .



Рис.3.16. Схема можливого утворення екситонів в плівці Ge/Cr/П (а) утворення екситона (б). Адаптовано із роботи [53]

Розрахунки на основі рівнянь (3.1) і (3.2) показують, що для системи Fe/Ge/П дорівнює  $\rho / \rho' = 1,04$ . Це означає, що збільшення питомого опору системи (тобто  $\rho$ (Fe/Ge/П) >  $\rho'$  (Fe/Ge/П) у порівнянні з двошаровою плівкою є результатом утворення екситонів на основі 4% електронів провідності. При цьому можна зробити висновок, що товщина плівки Ge близько 10 – 15 нм є граничним значенням для можливого утворення екситонів, а від'ємне значення  $\Delta \rho / \rho$  пов'язане із формуванням у плівковому матеріалі екситонів BM.

У роботі [53] також відмічається, що куперівські пари стабілізуються шляхом взаємодії електронів провідності в металі та дірок у напівпровіднику. Такий механізм можливий лише проміжному шарі між на металом відстанях біля 1 нм. Оскільки після відпалювання інапівпровідником на двошарових зразків у вихідному стані утворюються германіди металів, що відповідає екситонній теорії. Автори [53] вважають, що екситонний механізм частково пояснює отриманий нами результат про зменшення електричного опору у плівках германідів металів у порівнянні з одношаровими металевими плівками.

Крім того авторами робіт [84-86] розглядається ще один механізм, прояв я впливу на електрофізичні властивості плівкових матеріалів, пов'язаний з тим фактом, що опір, обумовлений розсіюванням на межах зерен, повинен змінюватись (МЗ) завдяки впровадженню атомів іншого сорту (у даному випадку – атомів напіпровідника). При відносно малих концентраціях ( $c_g$ ) дифундуючих атомів по МЗ коефіцієнт розсіювання електронів на межах зерен (R') можна представити у такому вигляді [87]:

$$R'=R+\gamma_g+c_g,$$

де *R* – коефіцієнт розсіювання межі без дифундуючих атомів;

 $\gamma_g$  – коефіцієнт, який визначає характер межі (при  $\gamma_g < 0$  домішкові атоми призводять до того, що межа стає більш прозорою, а при  $\gamma_g > 0$  – більш розсіювальною).

Якщо  $\gamma_g C_g < R$ , то зміна опору ( $\Delta R \tau$ ), пов'язаного з проникненням атомів дифузійної компоненти в межу, визначається співвідношенням [87]:

$$\frac{\Delta R_{\tau}}{R_{y}} = \frac{\gamma_{g}C_{g}}{R(1-R)}$$

де  $R_v$  – опір плівки, обумовлений розсіюванням на МЗ.

Для визначення впливу атомів напіпровідника на параметри електроперенесення, нами було проведено дослідження розмірних залежностей ТКО плівок Ge/Fe/П, Ge/Ni/П і Ge/Cr/П (у вихідному стані). Після термостабілізації електрофізичних властивостей в одношарових плівках різної товщини протягом трьох циклів на їх поверхні формувався шар напівровідника, після чого знову проводилось відпалювання.

Розрахунок величини ТКО показує, що у випадку двокомпонентних плівок він має менше значення (на 7-10% у порівнянні з одношаровою металевою плівкою).

На сьогодні питання щодо термічної стабільності фізичних параметрів функціональних плівкових матеріалів типу феромагнетик/напівпровідник залишається маловивченим, тому інтерес науковців викликає дослідження температурних залежностей  $\rho$  і  $\beta$  двошарових нанорозмірних приладових

систем на основі Fe і Ge, а також впливу температури термообробки на зміну фазового складу.

Дослідження залежностей  $\rho(T)$  і  $\beta(T)$  показали, що в процесі термовідпалювання плівкових зразків Ge/Fe/П з фіксованою товщиною шару Fe спостерігається зростання питомого опору на першому циклі нагрівання в інтервалі температур  $\Delta T = 300 - 700$  K, що вказує на інтенсивне заліковування дефектів та його різке спадання при  $\Delta T = 700 - 900$  K, що нами пояснюється процесами фазоутворення на що вказують микроскопічні дослідження. Температурні залежності для наступних циклів співпадають або проходять паралельно, що свідчить про повну стабілізацію зразка і завершення процесів заліковування і фазоутворення в ньому. Отримано, що величина ТКО склала (3-12)·10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>.

Дослідження терморезистивних властивостей плівкових систем (табл.3.5) вказує на те, що вони мають відносно великий питомий опір  $\rho \cong (0,1-2,0)\cdot 10^{-6}$  Ом м і низький коефіцієнт  $\beta$  (Fe/Ge)  $\cong (5,8-6,2)\cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup>,  $\beta$  (Ge/Cu)  $\cong (-5,6) - (6,8)\cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> і  $\beta$  (Ge/Cr)  $\cong (-2,8) - (3,3)\cdot 10^{-5}$  K<sup>-1</sup> в інтервалі товщин  $\Delta d_{\text{Fe}} = 20 - 40$  нм;  $\Delta d_{\text{Cr}} = 30 - 50$  нм;  $\Delta d_{\text{Cu}} = 30 - 80$  нм і  $\Delta d_{\text{Ge}} = 20 - 80$  нм, що відповідає вимогам до матеріалів омічних контактів.

Опір омічного контакту розраховувався за співвідношенням:

$$R_c = \frac{\left(\rho + \beta \Delta T\right)W}{\pi r^2 p},$$

де  $\rho \sim 10^{-7}$  Ом м – питомий опір металу при *T*→0;  $\beta$  – ТКО плівки;

*R*(0) – опір зразка при початковій температурі вимірювання;

 $\Delta T$  – інтервал робочих температур;

 $W \cong 1$  нм – ширина шару об'ємного заряду;

*p* ≅ 2,1·10<sup>10</sup> м<sup>-2</sup> [5] – густина дислокацій у плівці Ge, на яких можуть адсорбуватись атоми металу;

r – атомні радіуси металів ( $r_{Fe} = 0,126$  нм,  $r_{Cu} = 0,145$  нм і  $r_{Cr} = 0,166$  нм).

Розраховані величини опорів омічних контактів  $R_c < 1$  Ом/м<sup>2</sup> (табл.5.3) вказують на те, що контакти такого типу не будуть впливати на величини робочих параметрів електронних приладів (необхідна умова для можливості використання контактних структур).

Згідно літературних даних (див., наприклад, [88]), показано, що розчинність Ge в Cu в інтервалі температур 300 – 700 К складає за даними металографічного і рентгенівського аналізу (9,75 – 10) і (8,7 – 9,6)%, відповідно; розчинність Cu в Ge незначна (8,5·10<sup>-5</sup> % при T = 1170 K). У двошарових плівках на основі Cr і Ge зберігається індивідуальність окремих шарів і спостерігається інтенсивна взаємна дифузії атомів одного шару в інший [314, 327, 460].

Зразок у							
вихідному стані	eta·10 <sup>4</sup> , K <sup>-1</sup>	$R_c$ , OM/M <sup>2</sup>					
(товщина, нм)							
$\Delta T_I \cong 300 - 600 \text{ K}$							
Ge(20)/Cr(50)/П	1,90	0,033					
Ge(50)/Cr(50)/Π	2,20	0,038					
Ge(60)/Cu(80)/П	5,55	0,126					
Ge(80)/Cu(80)/П	5,60	0,130					
$\Delta T_2 \cong 300 - 900 \text{ K}$							
Fe(10)/Ge(20)/Π	3,10	0,345					
Fe(20)/Ge(20)/Π	3,65	0,332					
Fe(30)/Ge(20)/Π	6,30	0,320					
Fe(30)/Ge(25)/П	6,00	0,300					

Таблиця 3.5 – Терморезистивні параметри плівок на основі металів і Ge

# **3.4** Фізичні процеси в системах метал/напівпровідник (одновимірна модель): порівняння розрахункових і експериментальних результатів

Для більш повного розуміння фізичних процесів, які відбуваються в системах на основі металів і напівпровідників розглянемо детально характеристики випрямного контакту метал-напівпровідник.

На рис.3.17 наведені енергетичні діаграми контакту Ме-НП *п*-типу для двох випадків: метал і напівпровідник ізольовані один від одного (позиція а) та метал і напівпровідник знаходяться у контакті (позиції б і в). Як видно з рис. 3.17 енергетичні діаграми напівпровідника *n*-типу і металу, зорієнтовані відносно енергетичного рівня вільного електрона [62]. Розглянемо енергетичне положення електронів провідності в металі та напівпровіднику відносно положення вільних електронів. Оскільки електрони провідності взаємодіють з іонами кристалічних ґраток, енергія їх значно менша за енергію вільних електронів.

Щоб електрон з дна зони провідності металу або напівпровідника перемістився у вакуум (став вільним), йому потрібно передати енергію, що дорівнює зовнішній роботі виходу відповідно  $E_{Me}$  і  $E_{HII}$ . Зовнішня робота виходу залежить від властивостей кристалічної гратки і для матеріалів, що використовуються в електроніці дорівнює 4-6 еВ (наприклад, зовнішня робота виходу для Si дорівнює 4,15 еВ, для Ge – 4,66 еВ). Для переміщення електрона з рівня Фермі у вакуум потрібно затратити термодинамічну роботу виходу  $E_{MeT}$  і  $E_{HIIT}$ . Термодинамічна робота виходу для використовуваних металів дорівнює 4-6 еВ (для Fe – 4,71; Al – 4,10; Mo – 4,70; Pt – 5,30 еВ). Хоча висота потенціальних бар'єрів для електронів металів і напівпровідників значна, проте деяка частина електронів провідності може вийти у вакуум [62-64].

Оскільки метал ізольовано від напівпровідника, то емісія електронів не буде довготривалою. Зі зменшенням кількості електронів у кожному з матеріалів вони заряджатимуться позитивно. Електричне поле, яке при цьому виникає, стримуватиме емісію електронів. Наблизимо метал до напівпровідника (приведемо в контакт) на відстань сталої ґратки.



Рис.3.17. Енергетичні діаграми металу та напівпровідника: метал і напівпровідник ізольовані (а); метал і напівпровідник у контакті (б, в)

Розглянемо випадок, коли термодинамічна робота виходу з металу більша за відповідну з напівпровідника ( $E_{MeT} > E_{HIIT}$ ) [65, 66]. У перший момент між металом і напівпровідником електричного поля не буде. Виникне два потоки електронів: перший – із напівпровідника в метал; другий – із металу в напівпровідник. Потік електронів із напівпровідника буде більшим, ніж з металу. В металі накопичується негативний заряд електронів. a В напівпровіднику – позитивний заряд іонізованих атомів домішки. Між металом і напівпровідником виникне різниця потенціалів *U*. За таких умов для переходу електрона з напівпровідника в метал йому потрібно долати додатковий бар'єр  $\Delta E = -qU.$ 

Потік електронів із напівпровідника в метал зменшуватиметься [67]:

$$j_{HM} = \frac{m(kT)^2}{2\pi^2 h^3} \exp\left(-\frac{E_{HT} + \Delta E}{kT}\right),$$

а потік електронів із металу в напівпровідник залишиться без змін.

Різниця потенціалів між матеріалами зростатиме до тих пір, поки потоки не зрівняються і настане термодинамічна рівновага:  $j_{\text{HM-Me}} = j_{\text{Me-HII}}$ . Як наслідок, максимальна висота додаткового бар'єра в стані рівноваги становитиме  $\Delta E_0 = E_{MeT} - E_{HITT}$ . Це означає, що в стані рівноваги рівні Фермі металу і напівпровідника суміщаються (рис. 3.17 в). Різницю потенціалів на межі металу і напівпровідника за умов рівноваги називають висотою потенціального бар'єра:

$$U_0 = \frac{\Delta E_0}{q} = \frac{E_{MT} - E_{HT}}{q}$$

У переході метал-напівпровідник створюється електричне поле, вектор напруженості якого напрямлений від напівпровідника до металу. Електричне поле майже не проникає в метал, а локалізується в приповерхневому шарі напівпровідника, товщину  $x_n$  якого розраховують так само, як для *p-n*-переходу. Шар збіднюється основними носіями заряду (електронами), а просторовий заряд у ньому створюється позитивно іонізованими донорними атомами. Електричне поле

в переході накладається на поле атомів у гратці, але воно значно менше, ніж останнє, і не може змінити структуру енергетичних зон, а лише викривлює їх.

Оскільки рівні Фермі металу і напівпровідника за умов рівноваги суміщаються, то відстань від дна зони провідності напівпровідника  $E_c$  до рівня Фермі  $E_{\rm Fn}$  залежить від координати x і за енергетичною діаграмою вона визначається так [68]:

$$\Delta E_n(x) = E_c - E_{Fn} + \Delta E(x),$$

де *E*<sub>c</sub> – енергія дна зони провідності в глибині напівпровідника.

На відстані від контакту метал-напівпровідник більшій за  $x_{n0}$ , величина  $E_c - E_{Fn}$  визначається рівнем легування напівпровідника. Можна прийняти, що за температури 300 К концентрація електронів у зоні провідності  $n_0$ , як і концентрація іонізованих атомів донорної домішки, дорівнюватиме концентрації донорів у напівпровіднику *n*-типу *Nd*. У приповерхневому шарі на відстані  $x < x_{n0}$  рівень Фермі в напівпровіднику зміщуватиметься вниз, у напрямі валентної зони.

Таке зміщення рівня Фермі пов'язане зі зменшенням концентрації електронів у приповерхневому шарі напівпровідника і відповідним зростанням потенціального бар'єра для електронів: від  $\Delta E(x) = 0$  при  $x = x_{n0}$  до  $\Delta E(x) = \Delta E_0$  при x = 0. Розподіл електронів у приповерхневому шарі напівпровідника визначається за формулою:

$$n(x) = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta E(x)}{kT}\right] = N_D \exp\left[-\frac{U(x)}{U_T}\right],$$

де  $U(x) = \Delta E(x)/q$ ,  $U_{\rm T} = kT/q$ .

Подібно до *p-n*-переходу, контакт метал-напівпровідник за умови  $E_{MeT} > E_{H\Pi T}$  створює на межі переходу потенціальний бар'єр  $U_0$  для електронів з області напівпровідника. У напівпровіднику виникає область просторового заряду (ОПЗ), збіднена основними носіями (електронами), а отже, заряджена позитивно. Електричне поле у переході майже не проникає в метал, а зосереджене у приповерхневому шарі напівпровідника.

Залежно від полярності прикладеної до контакту напруги висота потенціального бар'єра і концентрація носіїв у приповерхневому шарі збільшиться або зменшиться  $U' = U_0 \pm U$ . Якщо зовнішню напругу U ввімкнути у прямому напрямі, то вона послаблятиме електричне поле контакту і зменшуватиме висоту потенціального бар'єра:  $U' = U_0 - U$ . Якщо зовнішню напругу U ввімкнути у зворотному напрямі, висота потенціального бар'єра зросте:  $U' = U_0 + U$ . Зросте товщина і збільшиться опір ОПЗ. Через контакт проходитиме лише зворотний струм термічно збуджених електронів металу в прискорювальному полі контактного шару.

Характер перенесення носіїв заряду через збіднений шар (ОПЗ) випрямного контакту метал-напівпровідник і вигляд вольт-амперної характеристики залежать від співвідношення довжини вільного пробігу носіїв заряду і товщини збідненого шару  $x_n$ . Якщо довжина вільного пробігу електронів  $L_n$  значно менша за товщину шару  $x_n$ , то характер перенесення електронів буде дифузійним [69]. Якщо  $L_n > x_n$ , то електрони проходять крізь збіднений шар без взаємодії з кристалічною граткою. У першому випадку для аналізу механізму пренесення електронів використовують дифузійну теорію, а в другому - теорію термоелектронної емісії.



Рис.3.18. Енергетичні діаграми випрямного контакта металнапівпровідник: а- зовнішня напруга зменшує висоту бар'єра, б - зовнішня напруга збільшує висоту бар'єра. Адаптовано із роботи [62]

Напівпровідники інтегрованих мікросхем (Si, GaAs та ін.) мають високу рухливість носіїв заряду, тому для них завжди виконується умова

$$L_n \gg \frac{3U_T}{2U_0} x_n L_n \gg \frac{3U_T}{2U_0} x_n.$$

Електрони, проходячи через ОПЗ контакту метал-напівпровідник, майже не розсіюються кристалічними гратками (рис.3.18). Вони мають достатню енергію для подолання бар'єра і практично без опору проходять через ОПЗ. Для аналізу таких електронних потоків використовують теорію термоелектронної емісії (діодну теорію). За умов рівноваги потік електронів з напівпровідника в метал  $j_{\rm HM0}$  дорівнюватиме потокові електронів із металу в напівпровідник  $j_{\rm MH}$  :  $j_{\rm HM0} = j_{\rm MH}$ . Потік електронів з металу в напівпровідник  $j_{\rm MH}$  не залежить від напруги зовнішнього зміщення на переході, а визначається фізичними властивостями матеріалів, які котактують, та якістю підготовки поверхні напівпровідника.

Електрони з металу, який перебуває в контакті з напівпровідником не на енергетичний рівень вільного електрон, а на рівень дна зони провідності напівпровідника. Щоб виконати такий перехід, електрони мають долати бар'єр:

$$\Delta E_{\mathrm{MH}} = E_{\mathrm{MT}} - E_{\mathrm{H}} = \Delta E_0 + \Delta E_{\mathrm{n}} ,$$

де М - метал, Н - напівпровідник.

Оскільки в металі потенціал дорівнює нулю, то  $\Delta E_{\rm MH}$  визначається енергією, яку потрібно затратити електронові для переходу його з рівня Фермі металу на дно зони провідності напівпровідника [62, 65, 69]. Величина  $\Delta E_{\rm MH}$  залишається сталою за будь-якої напруги на контакті. Потік електронів з металу можемо розрахувати за співвідношенням (3.1), якщо замість термодинамічної роботи виходу підставимо висоту потенціального бар'єра U<sub>MH</sub>, які переміщюються з металу в напівпровідник:

$$j_{MH} = \frac{m_n^* (kT)^2}{2\pi h^3} \exp\left(-\frac{U_{MH}}{U_T}\right),$$
(3.1)

де *m*<sub>n</sub> - ефективна маса електрона.

За умов рівноваги потік електронів  $j_{\rm HM0} = j_{\rm MH}$  і розраховується за співвідношенням (3.1). Якщо на контакт подати напругу зовнішнього зміщення U, величина потоку електронів із напівпровідника залежитиме від величини і полярності зовнішньої напруги, а результуючу густину струму визначатимуть за співвідношенням

$$J = q(j_{HM} - j_{MH}). (3.2)$$

Потік електронів за нерівноважних умов із напівпровідника в метал визначають за формулою (3.2) з урахуванням зовнішнього зміщення (Рис.3.2 а). Якщо напруга зовнішнього зміщення U підведена до контакту в прямому напрямі, то висота потенціального бар'єра знизиться ( $U_{\rm MH}$  - U) і потік електронів з напівпровідника стане набагато більшим:

$$j_{HM} = \frac{m_n^* (kT)^2}{2\pi h^3} \exp\left(-\frac{U_{MH} - U}{U_T}\right).$$
 (3.3)

Підставивши в рівняння (3.3) вираз (3.2) отримаємо:

$$j_{HM} = q \, \frac{m_n^* (kT)^2}{2\pi h^3} \exp\left(-\frac{U_{MH}}{U_T}\right) \left[\exp\left(\frac{U}{U_T}\right) - 1\right],\tag{3.4}$$

Вираз  $A^* = q \frac{m_n^* k^2}{2\pi h}$  називається сталою Річардсона.

Тоді рівняння (3.4) матиме такий вигляд:

$$j_{HM} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{U_{MH}}{U_T}\right) \left[\exp\left(\frac{U}{U_T}\right) - 1\right],$$
(3.5)

Отримане співвіношення є рівнянням вольт-амперної характеристики діода Шотткі. За прямого зміщення  $U >> U_{\rm T}$ , тому ехр ( $U/U_{\rm T}$ ) >> 1 і одиницею в

рівнянні (3.5) можна знехтувати. За зворотного зміщення U буде від'ємною величиною і в (3.5) ехр ( $-U/U_T$ ) = 0. Через діод проходитиме струм насичення діода.

На рис. 3.18 б зображено вольт-амперну характеристику діода. ВАХ діода Шотткі відрізняється від ВАХ діода на основі p-n переходу тільки густиною струму насичення  $j_{nS}$  і меншим значенням напруги ДШ у відкритому стані (U<sub>FD</sub> < 0,2-0,5 В). За прямого зміщення густина струму в плівці Ме/НП визначається експоненціальною залежністю. За зворотного зміщення починаючи з напруги |*U*| >  $U_{T}$ , густина зворотного струму практично не залежить від зовнішньої напруги і дорівнює  $j_{nS}$ .

У дисертаційній роботі нами отримана вольт-амперна характеристика не враховує дії сил дзеркального відображення та електричного поля. Вплив цих факторів зменшує висоту потенціального барьера  $\Delta E_{\rm MH}$  (рис. 3.6) на величину  $q\Delta U_{\rm MH}$ .

Іпр, мА	I <sub>пр. розр.</sub> , мА	(Іпр. експ - Іпр. розр.)/	U <sub>пр</sub> , мВ	I <sub>3B</sub> , μA	U <sub>3B</sub> , B
		I <sub>пр. експ.</sub> , %			
0	0	0	0	0	0
0,42	0,38	9,5	0,08	-2	-0,10
0,51	0,47	7,8	0,13	-4	-0,45
0,56	0,53	5,4	0,42	-6	-0,60
0,61	0,55	9,8	1,08	-8	-0,96
0,63	0,58	7,9	2,12	-10	-1,10
0,78	0,72	7,7	2,76	-12	-1,30

Таблиця 3.3 - Результати вимірювань електричних параметрів плівки FeGe/П (товщина 50 нм)

Порівняння експериментальних і розрахункових параметрів (Таблиця 3.3) плівкової системи FeGe вказує на те, що відхилення між даними від 5,4 до 9,8 % (в середньому біля 8%) при зростанні зовнішньої прямої напруги від 0 до 3В, пояснюється тим, що одновимірна діодна модель лише частково враховує:

ефекти поверхневої генерації і рекомбінації носіїв заряду та рівень інжекції в плівковій системі на основі металу і напівпровідника.

На основі фізичних властивостей контактів метал/напівпровідник (Ме -НП), напівпровідник р-типу/напівпровідник n-типу (НП(р) - НП(n)) засновані принципи дії більшості мікроелектронних елементів. Важливе значення має і пасивна роль контактів, яка полягає в забезпеченні підведення електричного струму. На межі поділу між двома різними за типом електро-провідності або між напівпровід-ником напівпровідниками та металом виникають потенціальні бар'єри, що є наслідком перерозподілу концентрацій рухомих носіїв заряду між контактуючими матеріалами. Електричні властивості граничного шару залежать як від величини, так і від напрямку зовнішньої напруги, яка прикладається. Якщо граничні шари мають нелінійні вольт-амперні характеристики, то їх називають випрямними переходами. Нелінійні властивості переходів використовують випрямлення електричного для струму, перетворення, підсилення генерації електричних сигналів. На основі випрямних переходів формують біполярні діоди та транзистори, тунельні діоди, діоди Шоткі та інші прилади. Широке застосування випрямляючі переходи знаходять як ізолюючі елементи в мікроелектронних пристроях.

Проте завдяки досягненням сучасної технології відновилась зацікавленість мікросхем в елементах ІМС, які створені виробників інтегрованих 3 використанням бар'єрів Шотткі. Сучасні інтегровані мікросхеми на елементах з бар'єром Шотткі за багатьма параметрами і характеристиками кращі від звичайних мікросхем. Бар'єр Шотткі створюється на межі поділу металевого контакту і напівпровідника п-типу. Власне перехід від металевого контакту до напівпровідника і є інтегрованим ДШ. Для створення омічного контакту з низьколегованою областю формують перехідну область, а для електрода зменшення опору пасивної області діода формують заглиблений шар. Структуру діода створено за планарно-епітаксійною технологією із заглибленим n<sup>+</sup> шаром. Оскільки за великих концентрацій домішок в області у переході метал напівпровідник може утворитись омічний контакт, концентрація домішок у напівпровіднику має становити N<5·10<sup>23</sup> ат/м<sup>3</sup>. Діоди Шотткі можна створювати на напівпровідниках як n-, так і p-типів, але перевагу віддають напівпровідникам n-типу, оскільки рухливість електронів більша.

Діод Шотткі функціонує на основних носіях. У створенні струму через діод беруть участь лише електрони. На відміну від ДШ, у діоді з р-п-переходом струм через діод створюють і електрони, і дірки. У ДШ перехід електронів із напівпровідника в метал не супроводжується дифузією й рекомбінацією. Надлишковий заряд електронів у металі миттєво розподіляється в об'ємі і спричинює дрейфовий струм. Внаслідок цього в контакті метал-напівпровідник немає дифузійної ємності, яка стримує швидкодію ДШ. Діоди Шотткі можуть працювати на частотах до 100 ГГц.

У зв'язку зі швидким розвитком технології інтегрованих мікросхем створено діоди Шотткі з практично ідеальними характеристиками. Проте раніше в інтегрованих мікросхемах застосування ДШ стримувалось. Це було пов'язано з тим, що за зворотного зміщення в діодах виникали значні струми просочування, а напруга пробою була менша, ніж напруга р-п-переходів. Ці проблеми спричиняли крайові ефекти, які виникали по периметру металевого контакту в конструкції діода. Щоб уникнути крайового ефекту, були розроблені конструкції ДШ з розширеною металізацією, яка перекривала ізолювальний діелектричний шар SiO<sub>2</sub> на деяку відстань від контакту з напівпровідником . Подальше удосконалення конструкцій ДШ привело до створення навколо контакту металнапівпровідник захисного кільця р-типу. Напруга пробою збільшилась від 5 до 27 В, її збільшенню слугують конструкції з використанням захисного кільця і додаткового електрода, на який подають негативну напругу. В таких структурах напруга пробою близька до напруги пробою р-п-переходу. Були розроблені ДШ із захисним кільцем і трьома бар'єрами, ДШ із двома захисними кільцями та ін. Основними недоліками розглянутих конструкцій слід вважати зменшення швидкості перемикання ДШ, спричинене інжекцією неосновних носіїв заряду із р-кільця, збільшення ємності діода, ускладнення технологічних процесів.

Структура сучасних ДШ наступна. Контакт металу з напівпровідником здійснюється в спеціальному заглибленні в шарі п-типу. Для таких конструкцій діодів висота потенціального бар'єра зменшується, зменшується бар'єрна ємність *C* і опір *r<sub>s</sub>*. Коефіцієнт неідеальності наближається до одиниці. Два різних матеріали, які використовуються для створення контакту, забезпечують термостабільність параметрів ДШ. Головною вимогою до діодів Шотткі, що працюють у змішувачах НВЧ-діапазону, є стійкість до вигорання. Напівпровідниковими матеріалами для цих діодів є арсеніди і германіди металів.

### Висновки до Розділу 3

1. Установлено, що під час термообробки тришарових плівок на основі Fe і Ge відбувається формування германідів заліза у вигляді фаз FeGe, FeGe<sub>2</sub> або Fe<sub>2</sub>Ge. На основі експериментальних температурних залежностей опору визначена температура фазового переходу із аморфного до кристалічного стану:  $T_{a\to\kappa} = 580 - 590$  K.

2. Установлено, що плівки Ge при відносно низьких температурах мають аморфну структуру і при певній температурі кристалізуються. до T = 520 К плівка знаходиться в аморфному стані; пр T = 570К плівка кристалізується, але знаходиться в дуже дисперсному стані (середній розмір кристалітів  $L_{cp} \approx 10 - 15$  нм); при температурі T = 620К плівка має полікристалічну структуру із  $L_{cp} \approx 25$  нм.

3. У процесі термовідпалювання плівкових зразків на основі Fe і Ge з фіксованою товщиною шару Fe спостерігається зростання питомого опору на першому циклі нагрівання в інтервалі температур  $\Delta T_1 = 300 - 700$  K, що вказує на інтенсивне заліковування дефектів та його різке спадання при  $\Delta T_2 = 700 - 900$  K, що нами пояснюється процесами фазоутворення і підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями. Отримано, що величина ТКО склала (3-9) 10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>.

4. У переході метал-напівпровідник створюється електричне поле, вектор напруженості якого напрямлений від напівпровідника до металу. Електричне поле

майже не проникає в метал, а локалізується в приповерхневому шарі напівпровідника. Шар збіднюється основними носіями заряду (електронами), а просторовий заряд у ньому створюється позитивно іонізованими донорними атомами. Електричне поле в переході накладається на поле атомів у кристалічній решітці, але воно значно менше, ніж останнє, і не може змінити структуру енергетичних зон, а лише викривлює їх.

5. Порівняння експериментальних і розрахункових параметрів плівкової системи FeGe вказує на те, що відхилення між даними від 5,4 до 9,8 % (в середньому біля 8%) при зростанні зовнішньої прямої напруги від 0 до 3В, доводить той факт, що одновимірна діодна модель лише частково враховує: ефекти поверхневої генерації і рекомбінації носіїв заряду та рівень інжекції в плівковій системі на основі металу і напівпровідника.

#### Розділ 4.

## ГАЛЬВАНОМАГНІТНІ, МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Fe I Ge

Інтерес до дослідження властивостей нанорозмірних магнітнонеоднорідних матеріалів не слабшає внаслідок перспектив їх практичного застосування. Так, багатошарові наноструктури, що складаються з шарів типу феромагнетик/напівпровідник, знаходять застосування як середовищ для запису інформації з підвищеною щільністю [1,2], сенсорів магнітних полів з високою чутливістю, магніторезистивному пам'яті з довільною вибіркою [3]. В останні роки особливо актуальні дослідження спінової поляризації при проходженні струму в структурах феромагнетик/напівпровідник, управляти якою можна, змінюючи магнітне стан наноструктури зовнішнім полем [4].

У зв'язку з розвитком напівпровідникової спінтроніки ведуться пошуки нових комбінацій багатошарових систем з використанням напівпровідників. На відміну від магнітних напівпровідникових структур, що утворюються за рахунок введення магнітних домішок у напівпровідник, можлива реалізація систем з можливим спін-залежним розсіюванням електронів при поєднанні магнітних і напівпровідникових шарів, що чергуються.

Магнітні напівпровідники – перспективні функціональні матеріали електроніки, оскільки мають магнітні властивості при високих температурах. Ge має важливу перевагу перед іншими напівпровідниками, оскільки він має кристалічну решітку сумісну з решіткою AlGaAs/GaAs [4]. Крім того, внутрішня рухливість носіїв заряду в Ge має більш високе значення у порівнянні з рухливістю електронів та дірок в GaAs i Si. До магнітних напівпроввідників відносять з'єднання елементів VI групи з перехідними металами (Ti, V, Mn, Fe, Ni). У таких матеріалах переважає іонний зв'язок. Більшість з них має магнітне упорядкування.

## 4.1 Ефект Холла

## 4.1.1 Розмірна і температурна залежність сталої Холла

Ефект Холла в тонких плівках може використовуватися при створенні мікросенсорних електронних пристроїв, а також як метод контролю технологічних процесів виробництва мікро наноелектронних приладів. З причини малої товщини плівкового зразка, величина ЕРС Холла може досягати досить великих величин в металевих зразках, виготовлення яких технологічно простіше, ніж напівпровідникових.

Застосування методів неруйнівного контролю товщини формованих плівкових структур, їх електронно-кінетичних характеристик має велике значення в технологіях мікро- і наноелектроніки. Одним з таких зручних і дешевих методів може бути метод ефекту Холла. Цей метод дозволяє легко визначити величину рухливості електронних (діркових) носіїв струму.

Сьогодні значну зацікавленість викликають розробки і застосування методів дослідження ефекту Холла в багатошарових плівкових системах. На основі перетворювачів Холла створені амперметри для вимірювання електричного струму до 100 кА, вимірювачі кутових і лінійних зміщень, прилади для вимірювання градієнту магнітного поля і потоку, голівки для відтворення відео- та звукозапису, перетворювачі постійного струму в змінний [88].

На характер розмірної і температурної залежностей сталої Холла впливають зонна структура (природа) зразка, механізми розсіювання електронів провідності на магнітних моментах і процеси розсіювання, пов'язані із спін-орбітальною взаємодією. У роботі [89] наводяться дані для сталої Холла ( $R_H$ ) епітаксіально вирощених плівок ГЦТ-РdFe товщиною 31 нм. Класична стала Холла при T = 50і 270 К складає (-0,28 і -0,16)·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл, а аномальна  $R_S - (0,1 i 1,4)·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл,$ відповідно. Авторами роботи [17] була запропонована теоретична модель для розрахунків сталої Холла на прикладі багатошарових плівкових систем Та/Си та Ni/Cu:

$$R_{H} = (d_{1} + d_{2}) \cdot \left( \frac{R_{H1}\rho_{2}^{2}d_{1} + R_{H1}\rho_{1}^{2}d_{2}}{(\rho_{2}d_{1} + \rho_{1}d_{2})^{2}} \right),$$
(1.6)

де  $d_1$  і  $d_2$ ,  $\rho_1$  і  $\rho_2$  – товщина та питома провідність для матеріалу 1 і 2-го шарів;  $R_{H1}$  і  $R_{H2}$  – сталі Холла, які відповідають товщинам  $d_1$  і  $d_2$ , відповідно.

Суцільні плівкові шари зразків розглядалися авторами як паралельне з'єднання двох провідників. Зі зменшенням загальної товщини системи спостерігалося збільшення напруги Холла, що пов'язано з дифузним розсіюванням електронів на межі інтерфейсів, розмірними ефектами та узгоджується із теорією Фукса-Намби. У випадку структурної несуцільності плівкових зразків або окремих шарів розрахунки значно ускладнюються. В області власної провідності знак ЕРС Холла відповідає знаку носіїв із більшою рухливістю.. Надалі величину  $R_H$  ми будемо розглядати по модулю.

На рис. 4.1 наведені залежності величини напруги Холла від індукції магнітного поля для одно- і двошарових плівок [90]. Із рисунка видно, що при переході феромагнітна плівка → феромагнетик/напівпровідник/П при однакових температурах підкладки напруга Холла збільшується в 1,5 – 2,0 рази (від 64 до 120 мВ при В = 80 мТл).

На основі визначеної величини постійної Холла була розрахована сумарна концентрація носіїв заряду (електронів і дірок) в двошарових плівках Fe(20)/Ge(20)/П, величина якої склала ~  $10^{28}$  1/м<sup>3</sup>. Як видно із рисунків 4.1 – 4.3 при зростанні індукції магнітного поля від 0 до 80 мТл величина CX зменшується: від 11·10<sup>-10</sup> до 1·10<sup>-10</sup> м<sup>3</sup>/Кл (одношарові плівки Fe) та від 35·10<sup>-9</sup> до 2,5·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл (двошарові плівки - Fe(20)/Ge(20)/П).

На величину сталої Холла суттєво впливають концентрація носіїв заряду та їх рухливість, питома провідність матеріалу, густина струмів, що протікають через зразок, величина прикладеного магнітного поля, межі поділу окремих шарів. Крім цього слід відмітити, що у феромагнітних шарах на електрони провідності діє не тільки зовнішнє, але і внутрішнє магнітне поле.



20

40

60

Залежність величини напруги Холла від індукції магнітного поля: а – Fe(30)/П при Т<sub>в</sub> = 450 K; б – Fe(30)/Ge(30)/П при Т<sub>в</sub> = 450 К; в — Fe(30)/Ge(30)/П при  $T_{\rm B} = 570$  К

60

80 В, мТл

б

80 В, мТл

Рис. 4.2. Залежність величини сталої Холла від індукції магнітного поля для одношарових плівок Fe(30)/П(a) і Ge(30)/П(б) після відпалювання до  $T_{\rm B}$  = 450 K

80 В, мТл

10

20

40

60



Рис. 4.3. Залежність величини сталої Холла від індукції магнітного поля для двошарових плівок Fe(30)/Ge(30)/П після відпалювання, Т<sub>в</sub>: 1 – 450 K; 2 – 530 K; 3 – 570 K

Оцінка концентрації носіїв заряду в двошарових плівкових матеріалах на основі Fe і Ge різної товщини проведена на основі співвідношень:

$$R_H = 1/(n \cdot e), \ n = 1/(R_H \cdot e),$$

де n – концентрація електронів; е – заряд електрона.

Отримано, що концентрація носіїв заряду в двошарових плівках Fe(20-30 нм)/Ge(20-30 нм)/П складає (2,5-4,0)·10<sup>28</sup> м<sup>-3</sup> (450 K) і (1,8-3,2)·10<sup>28</sup> м<sup>-3</sup> (570 K).

Таким чином, результати дослідження ефекту Холла в плівкових зразках вказують на те, що на характер розмірної і температурної залежностей СХ впливають зонна структура (природа) зразка, механізми розсіювання електронів провідності на магнітних моментах і процеси розсіювання, пов'язані із спінорбітальною взаємодією. Зменшення величини СХ від 11·10<sup>-9</sup> до 6·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл при збільшенні температури відпалювання плівкових зразків на основі Fe i Ge можна пояснити процесами фазоутворення в системах (формування магнітних фаз FeGe<sub>2</sub>, FeGe та ін.).

### 4.2 Магніторезистивні і магнітооптичні властивості

У даний час сенсори магнітного поля, засновані на ГМО, застосовуються практично в кожному комп'ютері, а також в зчитувальних голівках жорстких дисків. Ще однією важливою і дуже перспективною галуззю мікроелектроніки є створення магніторезистивної оперативної пам'яті (MRAM), яка, на думку деяких експертів, через свої унікальні властивості, в кінцевому рахунку, замінить існуючі типи комп'ютерної пам'яті, але поки з-за деяких проблем вона не здатна конкурувати з ними.

Основним елементом всіх цих пристроїв є тонкоплівкові системи, що представляють собою чергування магнітних і немагнітних шарів субмікронної товщини. Крім виявлення в подібних системах ефекту ГМО були також відкриті такі нові явища, як осцилююча обмінна взаємодія між феромагнітними шарами через немагнітну прошарок і квантові розмірні ефекти.

Магніторезистивні і магнітні властивості структури на основі Fe і Ge мають свої особливості. У першу чергу це пов'язано з тим, що дані елементи мають тенденцію до утворення ряду магнітних і немагнітних фаз. Це, до деякої міри, проілюстровано на прикладі дослідження MO двошарових (рис.4.4а, б) та багатошарових (рис.4.4 в-е) плівкових систем на основі Fe і Ge. Можна відзначити той факт, що при збільшенні товщини шару Ge ( $d_{Fe}$ =10 нм) MO змінюється немонотонно. Його максимальне значення має місце при товщині  $d_{Ge}$ =7,5 нм, а при подальшому збільшенні товщини  $d_{Ge}$  величина MO поступово зменшується. Скоріше за все поява максимуму пов'язана із утворенням проміжних фаз Fe<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> на межі поділу між шарами.

У тришарових плівкових систем Fe/Ge/Fe/П у вихідному стані також спостерігається вплив товщини шару Ge на магніторезистивні властивості всього зразка. На рис. 4.4 б-д представлені залежності МО для тришарових систем з відносно тонкими ( $d_{Fe}$ =5 нм) та відносно товстими ( $d_{Fe}$ =20 нм) магнітними шарами. Пікові значення МО (рис.4.4 д) спостерігаються при  $d_{Ge}$ =15 нм у системі з відносно товстими шарами Fe. Зміна форми залежностей (рис.4.1 е) свідчить про зменшення ефекту АМО при товщинах  $d_{Ge}$ >20 нм.

При дослідженні магніторезистивних властивостей плівкових зразків, отримані польові характеристики, які наведені на рисунках 4.2-4.7.

Дослідження величини МО для плівкової системи Fe(10)/Ge(x)/Fe(10)/П (х = 2,8 – 10 нм) найбільше значення магнітоопору спостерігалося в повздовжній геометрії для відпалених до 800К зразків з товщиною проміжного немагнітного шару 2,8 нм, величина якого становить 0,38%. При збільшенні товщини Ge відбувається різке зменшення величини магнітоопору до 0.027-0.0077% для зразків відпалених до 800К та 0,031-0,1% для зразків відпалених до 600К. Цікавим є те, що МО спостерігається лише після термообробки це пояснюється [5], магнітної фази FeGe<sub>2</sub> що підтверджують утворенням результати дослідження фазового складу. Відомо [6], що атоми Ge в багатошарових плівках інтенсивно дифундують в шари Fe, невідповідність параметров їх решіток невелика і складає ~ 1,3%, що обумовлює зменшення намагніченості під впливом температури. Згідно фазової діаграми в системі Fe-Ge формуються як слабомагнітні, так і немагнітні фази (наприклад, магнітна фаза FeGe<sub>2</sub>).

Результати досліджень магніторезистивних властивостей плівок Fe/Ge/Fe показують (табл.4.1), що максимальні значення MO = 0,28–0,40% спостерігаються при кімнатній температурі у відпалених до T = 1070 К системах з товщиною немагнітного шару  $d_{Ge} = 25-40$  нм ( $c_{Ge} = 60-68$  ат.%). Згідно результатів роботи [16], у гексагональній решітці фази FeGe<sub>2</sub> має місце сильна різниця у відстанях між найближчими атомами Fe-Fe вздовж осі *с* (0,248 нм) і в базисній площині (0,420 нм), завдяки чому проявляються сильні анізотропні і магнітні властивості цього з'єднання.

Основний магнітний стан фази FeGe<sub>2</sub> описується співрозмірною колінеарною структурою із хвильовим вектором  $\mathbf{k}_0 = 2\pi / a(1,0,0)$ , в якій магнітні моменти атомів Fe упорядковані антиферомагнітно в базисній площині та феромагнітно вздовж осі *с*. Така структура існує до температури  $T_1 = 263$  K, а потім переходить в гелікоїдальну магнітну структуру, де магнітні моменти зберігають порядок вздовж осі (001), а в базисній площині утворюють спіральну структуру.



Рис.4.4. Залежність магнітоопору від напруженості прикладеного зовнішнього магнітного поля при поперечній (а, в, д) та поздовжній (б, г, е) геометрії вимірювання МО для плівкових систем  $Ge(x)/Fe(10)/\Pi$  (а, б),  $Fe(5)/Ge(x)/Fe(5)/\Pi$  (в, г) та  $Fe(20)/Ge(x)/Fe(20)/\Pi$  (д, е) у вихідному стані, де x – товщина в нм вказана на вставках



Рис.4.5 – Польові залежності магнітоопору для плівкових систем Fe(10)/Ge(20)/Fe(10)/П у вихідному стані в поперечній (а) та продольній (б) геометрії вимірювання після відпалювання до 800 К. Фаза – FeGe



Рис.4.6 – Польові залежності магнітоопору для плівкових систем Fe(10)/Ge(20)/Fe(10)/П у вихідному стані в поперечній (а) та продольній (б) геометрії вимірювання після відпалювання до 800 К. Фаза – FeGe<sub>2</sub>

Таким чином, фазу FeGe<sub>2</sub> можна розглядати як квазіодновимірну систему спінів. При нагріванні такої системи ДО температури  $T_1$ зникає антиферомагнітний порядок між ланцюжками, але залишаються зкорельованими повороти між ланцюжками до температури Т<sub>N</sub>. Феромагнітний порядок вздовж осі c не змінююється при  $T >> T_N$ . Якщо таку систему помістити в зовнішнє магнітне поле, то до H = 15 T температура Неєля зміниться несуттєво - всього на 2 К. Вищевказані особливості кристалічної структури і магнітних властивостей систем FeGe i FeGe<sub>2</sub> необхідно враховувати для пояснення результатів досліджень магніторезистивних властивостей тришарових плівок Fe/Ge/Fe у вихідному стані.

Зростання величини МО пояснюється утворенням при таких умовах (концентрації і температурі) магнітних фаз германідів заліза FeGe<sub>x</sub> по усьому об'єму зразка та їх феромагнітним упорядкуванням. Для залежності МО від концентрації *c*<sub>Ge</sub> при трьох геометріях вимірювання характерне збільшення значення МО з ростом загальної концентрації атомів Ge в системі, коли у перпендикулярній геометрії вимірювання величина МО становить 0,35 – 0,44%.

Узагальнення результатів досліджень магніторезистивних властивостей плівок на основі Fe і Ge показують, що максимальні значення ГМО = 0,28 – 0,40 % спостерігаються при кімнатній температурі у відпалених до T = 1070 К системах з товщиною немагнітного шару  $d_{Ge} = 25 - 40$  нм ( $c_{Fe} < c_{Ge} = 60 - 68$  ат.%). Зростання величини ГМО пояснюється утворенням при таких умовах магнітних фаз германідів заліза FeGe<sub>x</sub> по усьому об'єму зразка та їх феромагнітним упорядкуванням.

Намагнічена нанорозмірна плівка, поміщена в магнітне поле, виявляє властивості подвійного кругового або лінійного подвійного променепреломлення, що призводить до появи різних магнітооптичних ефектів в прохідному і відбитому світлі. Однак взаємодія світла з намагніченими феромагнетиками характеризується цілою низкою особливостей, оскільки подвійне променепреломлення виникає не В результаті розщеплення енергетичних рівнів електронів зовнішнім магнітним полем, як в слабомагнітних речовинах. Магнітооптика ферромагнетиков визначається внутрішніми ефективними полями (обмінним, спін-орбітальним, спінорбітально-обмінним), що діють на феромагнітну плівку, а роль зовнішнього магнітного поля зводиться до його намагнічування, тобто орієнтації векторів намагніченості окремих доменів в одному напрямку. Звідси випливає, що вивчення магнітооптичних явищ в нанорозмірних матеріалах може служити засобом поглиблення уявлень про природу феромагнетизму плівкових сплавів.

Якщо для оцінки власних частот електронних переходів скористатися обмінної, спін-орбітальної, внутрікристалічної значеннями енергії В феромагнетиках, а також значеннями інтервалів між енергетичними зонами і підзонами зовнішніх електронів в феромагнетиках, то виявиться, що всі ці частоти потрапляють в оптичну область спектра. Тому, вивчаючи специфічні зміни інтенсивності і поляризації світла при його взаємодії з намагніченим феромагнетиком в залежності від частоти світла, можна виявити резонансні ефекти, зумовлені зазначеними видами енергетичних взаємодій, що грають важливу роль у фізиці твердого тіла. Вивчення таких резонансів, які можна назвати магнітооптичними, дає пряму інформацію про енергетичний спектр феромагнітному кристалі.Дослідження електронів В магніто-оптичних плівок Fe/Ge/Fe властивостей тришарових y вихідному стані (після термообробки германіди FeGe і Fe<sub>2</sub>Ge) показало, що при збільшенні товщини шару Ge від 2,5 до 10 нм коерцитивність плівкових систем зменшується від 42 до 15 мТл (невідпалені зразки), від 40 до 20 мТл (відпалені до 600К) та від 70 до 8 мТл (відпалені до 800 К). Різке зменшення значення коерцитивної сили в зразках, які були відпалені в температурному інтервалі 300 – 800 К, пов'язане з процесами фазоутворення. Аналогічна залежність спостерігалась авторами [Fe/Ge]10, отриманих методом термічного роботи [6] в мультишарах випаровування на природно окислені монокристали Si(111), при  $d_{\text{Ge}} = 2,5$  нм.

Система у вихілному		$T_{e} = 300 \text{ K}$		$T_{e} = 1070 \text{ K}$					
стані	CGe,	Ν	10, %		фазовий		MO, 9	%	фазовий
(товщина, нм)	ат.%	II	+	$\perp$	склад	Ш	+		склад
$C_{\rm Fe} > C_{\rm Ge}$									
Fe(10)/Ge(2)/Fe(20)/Π	3	0,280	0,035	0,058	OIIK	-	_	-	
Fe(10)/Ge(4)/Fe(15)/Π	8	0,082	0,037	0,029	Ба	0,030	0,030	0,020	
Fe(10)/Ge(6)/Fe(20)/Π	9	0,088	0,034	0,020		-	_	-	ОЦК-Fe+
Fe(10)/Ge(6)/Fe(15)/Π	11	0,086	0,045	0,032	a-Ge+	0,030	0,012	0,010	т.р. Ge(Fe)
Fe(10)/Ge(8)/Fe(20)/Π	12	0,085	0,036	0,042	T.p.	0,033	0,015	0,010	
Fe(10)/Ge(10)/Fe(20)/П	15	0,083	0,027	0,049	06(16)	0,035	0,023	0,025	
$c_{\mathrm{Fe}} \cong c_{\mathrm{Ge}}$									
					ОЦК-				ОЦК-Fe+
Fe(5)/Ge(20)/Fe(5)/П	52	0,015	0,025	0,011	Fe+				к–Ge+
					a–Ge+	-	_	-	т.р. Ge(Fe)
					т.р.				
					Ge(Fe)				
CFe < CGe									
					ОЦК-				
Fe(5)/Ge(25)/Fe(5)/Π	60	0,021	0,040	0,019	Fe+	0,35	0,28	0,40	
					к-Ge+				гек. FeGe <sub>x</sub>
Fe(5)/Ge(40)/Fe(5)/П	68	0,034	0,042	0,032	т.р. Ge(Fe)	0,44	0,32	0,44	

Таблиця 4.1 - Фазовий склад і магніторезистивні властивості плівкових матеріалів на основі Fe i Ge







Рис.4.7. МОКЕ від величини прикладеного магнітного поля для плівок Fe(10)/Ge(5)/Fe(10)/П у вихідному стані. Т<sub>в</sub>, К: 300 (а); 600 (б) і 800К (в)



а





Рис.4.8. МОКЕ від величини прикладеного магнітного поля для плівок Fe(10)/Ge(10)/Fe(10)/П у вихідному стані. Т<sub>в</sub>, К: 300 (а); 600 (б) і 800К (в)



Рис.4.10. Залежність величини коерцитивності від товщини проміжного шару

# 4.3 Плівки нітриду вуглецю CN<sub>x</sub> та гетероструктури Ge/Si(100) як матеріали чутливих елементів сенсорної електроніки

Плівкові матеріали на основі вуглецю та нітриду вуглецю застосовують як захисні термічно стійкі шари для чутливих елементів сенсорної електроніки на основі германідів та силіцидів металів.

Тонкі вуглецеві плівки мають перспективний промисловий потенціал вони характеризуються хімічною інертністю, низьким коефіцієнтом тертя, високою твердістю та еластичністю [97]. Вони знайшли застосування в різних області від високотемпературної електроніки до захисних покриттів магнітних носіїв (жорсткі диски) [98]. Цей підрозділ роботи присвячений дослідженню електронної структури та ряду інших властивостей аморфного вуглецю (а-С) та плівок нітриду вуглецю (CN<sub>x</sub>). Структура та конфігурація хімічного зв'язку в цих плівках зазвичай досліджують за допомогою еліпсометрії, романівської спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, вторинної мас-спектрометрія, Оже-електронної спектроскопіі, іонної фотоелектрон спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія, м'який рентген емісійна спектроскопія та спектроскопія втрат енергії електронів [98–116]. Ми використали для досліджень останні два методи [98].

Для характеристики зразка була використана просвічуюча електронна мікроскопія високої розрізнювальної здатності. На рис. 4.11 показано мікроскопічне зображення від плівки  $CN_x$  товщиною 2 нм на підкладці Si (100). Зразок був підготовлений таким чином, що можна побачити межі плівки  $CN_x$  і Si (100). На вставці видно площини Si типу (100) з міжплощинною відстанню 0,54 нм.

Серія спектрів рентгеноскопічних вимірювань плівок  $CN_x$  товщиною d = 1,5 (a), 2,5 (б) та 3,5 нм (c) на підкладці Si (100) під час бомбардування електронами з енергіями 2–7 кеВ наведено на рис. 4.12. Інтенсивність смуг випромінювання С Ка (перехід 2p  $\rightarrow$  1c) зростає зі збільшенням енергії первинних електронів. Він більш інтенсивний при нижчих, ніж у при вищих енергіях електронів. Зокрема, для плівки  $CN_x d = 1,5$  нм при енергії первинних
електронів, що збільшуються від 2 до 3 кеВ та від 3 до 4 кеВ інтенсивність збільшується відповідно в 1,7 та 1,1 рази. Така ж поведінка спостерігається для більш товстих плівок CNx. Зі збільшенням енергії збудження від 2 до 3 кеВ для плівок CN<sub>x</sub> товщиною 2,5 і 3,5 нм діапазону C К $\alpha$  збільшується відповідно в 1,8 та 2,0 рази (рис. 4.12 26, в).

Порівняння спектрів від плівок CN<sub>x</sub> різної товщини показує суттєві відмінності [98]. Особливості А і В, що спостерігаються при низьких енергіях в С Κα діапазоні випромінювання аналогічні зонам випромінювання гідрогенізованих вуглецевих (а-С: Н) плівок [19]. Вони сильно виражені для CN<sub>x</sub> (d = 1,5 нм) і слабо помітна для d = 2,5 і 3,5 нм. У всіх зразків спостерігається подвійний пік С і D. Співвідношення цих двох піків змінюється для різних товщин плівки  $CN_x$ . Для зразка з d = 1,5 нм ознака D менш виражена, ніж C, незалежно від енергії падаючих електронів. При d = 2,5 нм інтенсивності D і C рівні при енергії первинних електронів 2 кэВ, але для більшої енергії D вже дещо вищий ніж С. Отже, асиметрія цих ліній визначається глибиною проникнення електронів. Повністю подібні залежності спостерігаються для плівки CNx (d = 3,5 нм).

Можна зробити висновок, що пік D пов'язаний з появою нових зв'язків (наприклад, внаслідок гідрування) на поверхні зразка, оскільки ця особливість спостерігається на дуже низькому рівні енергія всього 2 кеВ. Зі зменшенням товщини плівки інтенсивність піку D стає нижчою, що означає зменшення гідрування. Такі зміни форми смуг випромінювання C К $\alpha$  можуть бути пов'язані з наслідками радіаційного пошкодження. Внески від сполук з іншими атомами (азот, кисень) були виключені так як не були виявлені у досліджуваних зразках. Тільки при високих енергіях первинних електронів спостерігалося окиснення зразка киснем з поверхні підкладки (SiO<sub>2</sub> є природним оксидом на поверхні Si), але при цьому плівка CN<sub>x</sub> руйнувалась раніше. Частина спектра, де знаходиться пік Е залишається майже незмінною при різній товщині плівки CN<sub>x</sub>.



Рис. 4.11. Мікрознімок поперечного перерізу зразка CN<sub>x</sub> товщиною 2 нм, на Si-підкладці



Рис 4.12. Спектри випромінювання м'яких рентгенівських променів, стимульованих електронами, в смузі С Кα 1,5 (a), 2,5(б) та 3,5-нм (в) плівки CN<sub>x</sub>, U = 2-7 кЕв На рис. 4.13 С Кα смуга випромінювання плівки CN<sub>x</sub> (d = 2,5 нм), отримана при 2 кеВ (крива 1) порівнюються зі спектром гідрогенізованого вуглецю (а-С: H) плівка [116] (крива 2).

Спектр  $CN_x$  подібний до цього а-С: Н за винятком більшої виразності піків С, D та Е. Ці спектральні особливості спостерігалися в смузі випромінювання С Ка плівок CNx, досліджених в роботі [110] при тих самих енергіях (рис. 4.13, крива 3). Однак співвідношення інтенсивності піків С і D на кривих 1 і 3 відрізняються. Ширина смуги випромінювання С Ка на кривій 3 більша на 0,2–0,8 еВ, ніж на кривій 1 через нижчу роздільну здатність спектрометра (0,5–1,0 еВ).



Рис 4.13. Рентгенівські спектри в смузі С К $\alpha$ , отримані при 2 кеВ для плівок CN<sub>x</sub> товщиною 2,5 нм, отриманих при температурі підкладки 300 К (1) у порівнянні з плівкою а-C:H [19] (2) та CN<sub>x</sub> [13] (3). Спектри для чіткості лінійно зміщені.

Спектри рентгенівського випромінювання з плівок  $CN_x$  d = 3,0 нм, отриманих при різних температурах підкладки Si (100) T = 300, 370 та 500 K, показали максимум у залежності від інтенсивності смуги C K $\alpha$  на енергію збудження. Для плівок, отриманих при кімнатній температурі T = 300 K, зі збільшенням енергії від 2 до 3 кеВ інтенсивність подвоюється і з подальшим збільшенням від 3 до 4 кеВ він збільшується в рази 1.5. З подальшим

збільшенням енергії до 5 кеВ відбувається невелике збільшення інтенсивності. Після цього спостерігається зниження інтенсивності, яке може пояснюється руйнуванням плівки CN<sub>x</sub>. Для плівок, отриманих на підкладках при температурі 370 і 500 К процес руйнування відбувається при вищій енергії первинних електронів 7 і 8 кеВ. Таким чином, можна зробити висновок, що ці плівки мають кращий тепловий контакт (теплопровідність), ймовірно, через кращу алмазоподібну структуру.

Результати рентгено-спектроскопічних досліджень структури плівок а-С товщиною 1,0, 3,6 та 6,3 нм показують, що інтенсивність смуг випромінювання плівки a-C з d = 1,0 нм зростає із збільшенням енергії первинних електронів, але на плівці понад 4 кэВ відбувається руйнування плівки. Товщі плівки руйнуються при нижчих енергіях первинних електронів. Отже, плівка a-C (d = 6,3 нм) руйнується при бомбардуванні електронами з енергіями в 3 кэВ. Низька інтенсивність спектрів цих плівок CN<sub>x</sub> можна пояснити меншою щільністю плівок a-C. Форма цих спектрів не залежать від енергії первинних електронів. Коефіцієнт інтенсивності між C і D майже постійна, а інтенсивність D менша ніж інтенсивність C. Останнє означає відсутність внеску з боку додаткових зв'язки, які є, наприклад, у гідругованих плівках CN<sub>x</sub>. Основний висновок полягає в тому, що їх щільність зменшується зі збільшенням товщини.

Спектри мають два піки. Перший 280 eB пов'язано зі зв'язком sp2 (π-пік), а другий при 290 eB обумовлений зв'язком sp3 (σ-пік). У той час як π-пік відповідає графіту, σ-пік характерний для алмазу. Максимальна алмазоподібна модифікація плівки CNx знаходиться в зоні, прилеглій до підкладки Si (100) (найкращий результат був отриманий для х = 0,15-0,2). Зменшується зі збільшенням відстані від підкладки тобто плівка CN<sub>x</sub> неоднорідна за глибиною. Покриття плівками а-С та CN<sub>x</sub> може забезпечити ефективний захист від корозії. Ha 4.14 структура поглинання рентгенівського рис. показана тонка випромінювання (NEXAFS) для плівки Со (крива 1) і для тієї ж плівки але з покривними шарами a-C товщиною 1,5 нм (крива 2) і CNx з товщиною 1,2 нм (крива 3).



Рис 4.14. Спектри ближнього краю поглинання рентгенівських променів, взяті на краю Со L<sub>3</sub> для плівки Со без (1) і з плівковим покриттям а-С товщиною 1,5 нм та CN<sub>x</sub> товщиною 1,2 нм (3) як захисний шар. Захищені плівки готували при температурі 300 К. У всіх випадках зразки піддавали впливу навколишнього середовища

Крива 1 містить два піки. Пік при 777,5 еВ відповідає краю поглинання Со  $L_3$  і далі при окисленні цей пік зазнає хімічного зсуву до 779 еВ [20]. Криві 2 і 3 показують лише пік при 777,5 еВ. Вищий енергетичний пік, тобто вклад окислення, відсутній. Це означає, що плівка а-С Товщина 1,5 нм і плівка CN<sub>x</sub> 2 нм ефективно запобігають доступ кисню відповідно запобігає окисленню нижньої плівки германіду або силіциду металу.

Таким чином, фізика твердого тіла і матеріалознавство грає життєво важливу роль у перетворенні радикальних наукових ідей в технології наступного покоління. Подібно до того, як використання кремнію революціонізіровал мікроелектроніку, поява матеріалів з необхідними властивостями може надати величезний позитивний вплив на область. На даний час в цій галузі досліджень відчувається брак відповідних конструкційних матеріалів, необхідних для реалізації ефективних приладів. Зараз такі прилади страждають від недоліків, обумовлених небажаними властивостями їх конструкційних матеріалів,

Плівкові гетероструктури, що складаються з шарів феромагнітного металу і напівпровідника викликають особливий інтерес, як дослідників, так і розробників нових технологій і пристроїв. Системи на основі германію є дуже перспективними, оскільки вони можуть бути дуже добре поєднані в єдиному технологічному циклі з підкладкою Si. Також монокристали Ge дешеві і їх легко приготувати, тобто виготовляти атомарно чисті поверхні [117-120]. Після того електронне приладобудування та мікроелектроніку були широко як В впроваджені розведені магнітні напівпровідники на основі Ga або Mn і As [118-120], подальший розвиток функціональних матеріалів був зосереджені на формуванні систем на основі Mn і Ge [121-124]. Зусилля дослідників безперервно концентруються на синтезі упорядкованих шарів Fe на поверхнях Ge (001) [125, 126], (011) [127] або (111) [128, 129]. Особлива увага науковців приділяється вивченню процесу одноосної магнітної анізотропії [121, 122] з плоскою [110] легкою віссю для тонких плівок Fe, що змінюється на плоску легку вісь [100] для більш товстих плівок [123, 124]. Плоска легка вісь [110] може бути пов'язана з відомою в площині одновісною магнітною анізотропією Fe/GaAs (001) [117], тоді як інша легка вісь пов'язана з утворенням об'ємної ОЦК-гратки Fe, що утворюється на поверхні під час росту плівки Fe [129].

Сильна взаємна дифузія атомів Fe у Ge відбувається, коли температура конденсації перевищує 670 К [130-132], на сьогоднішній день не повідомляється про систематичні дослідження систем, утворених сильно розведеним Fe у Ge. При вивченні магнітних властивостей таких систем було установлено, що коли Fe осідає на Ge різної орієнтації та при різних температурах, формуються фази, збагачені залізом [133-136]. Єдиною стабільною фазою є антиферомагнітна фаза FeGe<sub>2</sub>. Слабка феромагнітна спіральна структура була виявлена між 263 і 298 К для FeGe<sub>2</sub> шляхом нейтронної дифракції [137, 138].

Діаграма стану для масивної бінарної системи Fe–Ge [139] вказує на те, що в ній в залежності від концентрації атомів Ge можливе формування твердого розчину атомів Ge y Fe – т.р.( $\alpha$ –Fe) та шести фаз германідів Fe: Fe<sub>3</sub>Ge, Fe<sub>3,2</sub>Ge<sub>2</sub>, FeGe, FeGe<sub>2</sub>, Fe<sub>13</sub>Ge<sub>8</sub> і Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>. Оскільки тонкі плівки германідів металів знайшли

застосування в інтегрованих мікроелектронних широке пристроях, на стабільність робочих характеристик яких впливає фазовий склад матеріалів на межі метал/напівпровідник, то умови їх утворення постійно вивчаються. У системі на основі Fe і Ge при відпалюванні [12] утворюються як слабомагнітні (FeGe i FeGe<sub>2</sub>), так i немагнiтнi (Fe<sub>3</sub>Ge, Fe<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, Fe<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub> i Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>) рівноважні фази. Плівки германідів заліза FeGe і FeGe2, які широко застосовуються як діодні і контактні мікроелектронних структури інтегрованих пристроїв [140], формуються в широкому інтервалі температур при загальній концентрації атомів Ge від 50 до 70 ат.% та характеризуються близькою до ідеальної стехіометрією і відсутністю області гомогенності [141].

В останні роки зусилля багатьох дослідницьких груп зосереджені на інтегруванні 1Ш і ФМ в єдиних структурах для створення революційних інформаційних пристроїв на основі спінтроніки [1], що використовує в якості операційних елементів напрямок спина. Основна увага приділяється структурам, які мають шари Si, в яких вдається сформувати дуже вузькі граничні шари (інтерфейси) між ФМ та ПП шарами. Висока швидкість взаємної дифузії більшості ФМ металів і Ge [2], обмежує прикладне застосування структур на основі Ge в тих випадках, коли є засадничо важливим вузький інтерфейс. З іншого боку, вона ж відкриває нові можливості створення структур 3 властивостей інтерфейсу, використанням зокрема, наприклад, В компліментарних структурах метал - оксид - напівпровідник (complementary metal-oxide semiconductor) [3]. З цієї точки зору великий інтерес представляє дослідження процесів формування і властивостей інтерфейсу в двошарових і багатошарових плівках ФМ / Ge.

Однією з найбільш досліджуваних є структура Mn / Ge, в інтерфейсі якої виявлено безліч фаз з різними магнітними властивостями. Не менша кількість публікацій присвячено структурам Fe / Ge i Co / Ge. Причому, поряд зі складом і структурою плівок і інтерфейсу, вивчалися їх магнітні властивості. Дещо інша справа з вивченням структур Ni / Ge. Для них проведені детальні дослідження формування в інтерфейсі різних германідов нікелю (наприклад, [4, 5]) і, більш

того, грунтуючись на освіту інтерфейсу між шарами, Ni / Ge плівки використовуються в якості бар'єру Шотткі в тонкоплівкових транзисторах і діодах [6]. Однак, магнітні властивості структур Ni / Ge до початку цієї роботи, взагалі, не були досліджені. У той же час в них можуть виникати міжфазні взаємодії і пов'язані з ними нові магнітні властивості. Дійсно, наші попередні дослідження виявили появу особливостей в магнітних властивостях гібридних плівок Ni/Ge i Ge/Ni/Ge, що стало передумовою постановки основного завдання дисертації. Відзначимо, що поряд з дослідженнями намагніченості синтезованих зразків в широкому інтервалі температур і магнітних полів, велику увагу було приділено нами магнитооптическим ефектів, в основному, ефекту Фарадея (ЕФ), як неруйнівного експрес методу контролю магнітного стану зразків. До того ж залежність ЕФ від енергії світлової хвилі забезпечує додатковий канал інформації про склад магнітовпорядкованих фаз зразка.

## Висновки до Розділу 4

1. На основі визначеної величини постійної Холла була розрахована сумарна концентрація носіїв заряду (електронів і дірок) в двошарових плівках Fe(20)/Ge(20)/П, величина якої склала ~  $10^{28}$  1/м<sup>3</sup>. Як видно із рисунків 4.1 – 4.3 при зростанні індукції магнітного поля від 0 до 80 мТл величина CX зменшується: від 11·10<sup>-10</sup> до 1·10<sup>-10</sup> м<sup>3</sup>/Кл (одношарові плівки Fe) та від 35·10<sup>-9</sup> до 2,5·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл (двошарові плівки - Fe(20)/Ge(20)/П).

2. Дослідження магніторезистивних властивостей плівок германідів заліза Fe<sub>2</sub>Ge, FeGe і FeGe<sub>2</sub> загальною товщиною 15-60 нм показують, що максимальні значення ГМО = 0,28 – 0,40 % спостерігаються при кімнатній температурі у відпалених до T = 1070 К системах з товщиною немагнітного шару  $d_{Ge} = 25 - 40$  нм  $(c_{Fe} < c_{Ge} = 60 - 68 \text{ at.}\%)$ .

3. Дослідження магніто-оптичних властивостей плівкових германідів заліза FeGe і Fe<sub>2</sub>Ge вказують на те, що при збільшенні товщини шару Ge від 2,5 до 10 нм коерцитивність плівкових систем зменшується від 42 до 15 мТл (невідпалені зразки), від 40 до 20 мТл (відпалені до 600К) та від 70 до 8 мТл (відпалені до 800 К). Різке зменшення значення коерцитивної сили в зразках, які були відпалені в температурному інтервалі 300 – 800 К, пов'язане з формуванням магнітних фаз.

4. Показано, що щільність плівки вуглецю і нітриду вуглецю як захисного покриття для плівок германідів металів в інтегрованій електроніці зменшується при температури підкладки та зростаннібільшенням товщини плівки. Найбільша концентрація алмазоподібної структури спостерігається в області підкладки, при товщинах  $d \ge 2$  нм, що говорить про відповідність плівок C і CN<sub>x</sub> вимогам до захисних шарів.

#### ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива проблема фізики твердого тіла стосовно фізичних процесів у плівкових сплавах на основі Fe i Ge та їх взаємозв'язку з електрофізичними, магніторезистивними і магнітооптичними властивостями. Висновки можна сформулювати таким чином.

1. Вивчення процесів фазоутворення в двокомпонентних плівкових матеріалах на основі Fe i Ge, сформованих методом пошарової конденсації з наступною термообробкою в інтервалі температур 300-900 K, в яких має місце формування фаз германідів заліза FeGe i FeGe<sub>2</sub> та магнітне упорядкування, дозволили встановити таке:

– дослідження фазового стану і мікроструктури одношарових плівок Ge як компонент плівкових сплавів вказують на те, що плівки Ge при відносно низьких температурах мають аморфну структуру і при певній температурі (580-600 К) кристалізуються. На електронограмах від одношарових плівок Ge фіксуються сліди діоксиду германію GeO<sub>2</sub> у вигляді дуже слабких ліній (102) і (203), у той же час після відпалювання плівок до 900К ці лінії на електронограмах відсутні, що говорить про розпад GeO<sub>2</sub>;

– у плівкових сплавах, сформованих на основі відпалених до 900 К тришарових плівок Fe(5-10нм)/Ge(2-25нм)/Fe(15-50нм), утворюються германіди заліза FeGe<sub>x</sub> (1≤ x <2) із середніми розмірами кристалітів 45 – 70 нм, які проявляють магнітні властивості. На електронограмах також фіксується слабка лінія від фази FeGe<sub>2</sub>.

2. На основі результатів досліджень електрофізичних і магніторезистивних властивостей двокомпонентних плівкових матеріалів на основі Fe i Ge показана можливість їх використання як термостабільних елементів сенсорної електроніки і омічних контактів встановлено таке:

– дослідження магніторезистивних властивостей плівкових сплавів на основі Fe і Ge в трьох геометріях вимірювання показало, що при збільшенні товщини шару Ge від 10 до 15 нм і при зростанні температури підкладки від 470 до 520 К спостерігається незначне зростання MO від (-0,02) до 0,16%; – установлено, що в плівках германідів заліза, отриманих методом пошарової конденсацієї з наступною термообробкою від 300 до 900 К, відбувається формування термостабільних (ТКО ~  $10^{-4}$  K<sup>-1</sup>) фаз FeGe i FeGe<sub>2</sub> по всьому об'єму зразка та їх магнітне упорядкування, що призводить до зростання величини МО від (0,02 – 0,04)% у невідпалених системах до (0,30 – 0,44)% у відпалених до 900 К зразках.

3. Порівняння експериментальних і розрахункових на основі одновимірної моделі параметрів діода Шоткі вказує на те, що відхилення між даними від 5,4 до 27,0 % при зростанні прямої напруги від 0 до 3В, пояснюється тим, що одновимірна модель діода не повністю враховує ефекти поверхневої генерації і рекомбінації носіїв заряду та явище теплопереносу в плівці.

4. Дослідження магнітооптичних властивостей плівкових систем методом МОКЕ вказують їх залежність від фазового складу, а також атомного і магнітного упорядкування, що обумовлює зміну коерцитивності та її анізотропію при фазових переходах і залежність величини поля насичення від товщини немагнітного шару. Встановлено, що у системах на основі плівок Fe і Ge спостерігається залежність кута Θ від індукції магнітного поля у вигляді «ступінчатої» петлі гістерезису, що свідчить про реалізацію двох магнітних станів і швидкодію чутливих елементів функціональних приладів в магнітному полі.

5. Експериментально встановлено, що величина сталої Холла для одношарових плівок Fe i Ge складає  $(1 - 10) \cdot 10^{-10}$  i  $(2 - 5) \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/Кл відповідно; для двошарових плівок на основі Fe i Ge  $(6 - 11) \cdot 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/Кл при зростанні індукції магнітного поля від 0 до 100 мТл. При збільшенні інтервалу термообробки плівкових зразків до 570 К величина сталої Холла зменшується від 11 до 6·10<sup>-9</sup> м<sup>3</sup>/Кл, що можна пояснити процесами фазоутворення в досліджуваних зразках - формуванням магнітних фаз германідів заліза. За результатами розрахунків концентрація носіїв заряду в плівкових сплавах FeGe складає 2,5·10<sup>28</sup> м<sup>-3</sup> (450 K) і 1,8·10<sup>28</sup> м<sup>-3</sup> (570 K), що на порядок менше, ніж в

одношарових плівках заліза. Це можна пояснити екситонним механізмом провідності в системах метал/напівпровідник.

6. Досліджені властивості тонких плівок вуглецю та нітриду вуглецю як захисних покриттів для плівкових чутливих елементів. Показано, що щільність плівки зменшується із зменшенням температури підкладки та збільшенням товщини плівки. У плівках  $CN_x/Si$  (100) як модельних покриттях було показано, що найбільша концентрація алмазоподібної структури спостерігається в області підкладки, при товщинах  $d \ge 2$  нм плівка однорідна із постійною щільністю, що говорить про відповідність плівок C і  $CN_x$  вимогам до захисних шарів, які можуть бути застосовані як захисні термічно стійкі шари для чутливих елементів сенсорної електроніки на основі германідів та силіцидів металів.

### ПРИМІТКИ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у співавторстві із науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Однодворець Л.В.; д.ф.-м.н., проф. Проценком І.Ю.; д.ф.-м.н., проф. Непийком С.О., к.ф.-м.н., доц. Ткач О.П та к.ф.-м.н. Пилипенком О.В.

Вважаю приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, професору Однодворець Ларисі Валентинівні за запропоновану тему дисертаційної роботи, участь в обговоренні та узагальненні результатів роботи та постійну допомогу і цінні рекомендації при її виконанні.

Особливу подяку хочу висловити завідувачу кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету, заслуженому діячу науки і техніки України, д.ф.-м.н., проф. Проценку І.Ю. за висококваліфіковані рекомендації при обговоренні результатів роботи та проф. Непийку С.О. за представлену можливість провести дослідження методами магніто-оптичного ефекту Керра та рентгенівської спектроскопії в Інституті фізики при Університеті у м. Майнц, Німеччина.

Автор вдячний к.ф.-м.н. Пилипенку О.В. і Степаненку А.О. за участь в проведенні експериментальних досліджень по вивченню кристалічної структури та фазового складу зразків, а також викладачам, аспірантам і співробітникам кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету за моральну підтримку при виконанні дисертаційної роботи та участь у наукових семінарах.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

 Magnetization profile in antiferromagnetically coupled recording media / M.F. Toney, J.A. Borchers, K.V. O'Donovan, C.F. Majkrzak, D.T. Margulies, E.E. Fullerton // Appl. Phys. ¬¬Lett. – 2005. – V. 86 (16). – P.162506 – 162509.

Structure and Anelasticity of Fe-Ge alloys / I.S. Golovin, T. Ivleva, S. Jäger,
 P. Jencus, H. Neuhäuser, S.A.T. Redfern, C. Siemers // Solid State Phenomena. –
 2008. – V. 137. – P. 59 – 68.

3. Sellmyer D.J. Intrinsic and Extrinsic Properties of Magnetic Nanostructures/
D. J. Sellmyer , R. Skomski // Handbook of Advanced Magnetic Materials.- Berlin:
Springer. – 2006. – V.1. – 490 p.

4. Magnetoresistance measurements on Fe/Si and Fe/Ge multilayer thin films / N.A. Morley, M.R.J. Gibbs, K. Fronc, R. Zuberek// J. Magn. Magn. – 2005. – V. 286. – P.91 – 94.

5. Однодворець Л.В. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових матеріалів в умовах фазоутворення: монографія / Л.В.Однодворець, С.І. Проценко, А.М. Чорноус; за заг. ред. проф. І.Ю. Проценка. – Суми: СумДУ, 2011. – 203 с.

6. Магнитные и магнитооптические свойства многослойных наноструктур ферромагнетик-полупроводник / В.Е. Буравцова, Е.А. Ганьшина, В.С. Гущин, С.И. Касаткин, А.М. Муравьёв, Н.В. Плотникова, Ф.А. Пудонин // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып.5. – С.864 – 874.

7. Structure, magnetic and transport properties of sputtered Fe/Ge multilayers / Y.W.Liu, W.B.Mi, E.Y. Jiang, H.L. Bai // J. Appl. Phys.– 2007. –V.102.– P. 063712-1 – 063712-7.

Structural study of Ge/GaAs thin films / V.K.Lazarov, L.Lari, P.M. Lytvyn,
 V.V. Kholevchuk, V.F. Mitin // J. Phys.: Conf. Series. – 2012. – V.371. – P. 012040 – 012042.

 9. Thin film compound phase formation at Fe-Ge and Cr-Ge interfaces / O.M.Ndwandwe, C.C. Theron, T.K. Marais, R. Pretorius // J. Mater. Res. – 2003. – V.18, №8. – P.1800 – 1807. 10. Бланк Т.В. Механизмы протекания тока в омических контактах металлполупроводник / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т.41, вып.11. – С.1281 - 1308.

11. Thin-film compound phase formation at Fe–Ge and Cr–Ge interfaces / O.M. Ndwandwe, C.C. Theron, T.K. Marais, Pretorius // J. Mater. Res. – 2003. - V.18,  $N_{2}8. - P.1900 - 1907.$ 

12. Диаграммы состояния войных металлических систем. Т.2 / Под ред. Н.П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – 1022 с.

13. Review Room-temperature reactions in thin metal couples / V. Simic,
Z. Marinkovic // J. Mater. Sci. – 1998. – V. 33, № 3. – P. 561-624.

14. Orientation and layer thickness dependence on the longitudinal magnetization and transverse magnetization hysteresis loops of sputtered multilayer Fe/Si and Fe/Ge thin films / N. A. Morley, M. R. J. Gibbs, K. Fronk and oth. // J. Phys.: Condens. Matter. -2004. - V. 16. - P. 4121.

15. High-quality Schottky contacts for limiting leakage currents in Ge-based Schottky barrier MOSFETs / M. K. Husain, X. V. Li, C. H. De Groot // IEEE Trans. Electron. Devices. – 2009. – V. 56. – P. 499–504.

16. Giant Hall Effect in Non-Magnetic Granular Metal Films / X. X. Zhang,
C. C. Wan, H. Liu and oth. // Physical Review Letters. – 2001. – V. 86 – P. 5562-5565.

17. Homogeneous amorphous  $Fe_xGe_{1-x}$  magnetic semiconductor films with high Curie temperature and high magnetization / F. Hellman, M. Q. Tran, A. E. Gebala and oth. // Physical Review B. – 2011. – V. 83 – P. 235214(7).

18. Metal-Insulator Transition and Giant Negative Magnetoresistance in Amorphous Magnetic Rare Earth Silicon Alloys / F. Hellman, M. Q. Tran, A. E. Gebala and oth. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77 – P. 4652.

19. Magnetic Field Induced Insulator-Metal Transition in a-Gd<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>. / W. Teizer,
F. Hellman, R. C. Dynes // Solid State Communications. – 2000. – V. 114 – P. 81.

20. Giant Hall Effect in Non-Magnetic Granular Metal Films / X.X. Zhang, C. C. Wan, H. Liu and oth. // Physical Review Letters. – 2001. – V. 86 – P. 5562-5565.

21. Magnetoresistance measurements on Fe/Si and Fe/Ge multilayer thin films /
N. A. Morley, M. R. J. Gibbs, K. Fronc and oth. // Journal of Magnetism and Magnetic
Materials. – 2005. – V. 286. – P. 91-94.

22. Structure, magnetic and electrical transport properties of cosputtered  $Fe_{0.5}Ge_{0.5}$  nanocomposite films / W. B. Mi, P. Li, E. Y. Jiang // Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 2831-2836.

23. Aggregation and collapse dynamics of skyrmions in a non-equilibrium state / Xiuzhen Yu, Daisuke Morikawa, Tomoyuki Yokouchi, Kiyou Shibata, Naoya Kanazawa, Fumitaka Kagawa, Taka-hisa Arima, Yoshinori Tokura // Nature Physics. – 2018. – V. 14. – P. 832–836.

24. Robust zero-field skyrmion formation in FeGe epitaxial thin films / J. C. Gallagher, K. Y. Meng, J. T. Brangham, H. L. Wang, B. D. Esser, D. W. McComb, F. Y. Yang // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V.118. – P. 027201.

25. Orientation and layer thickness dependence on the longitudinal magnetization and transverse magnetization hysteresis loops of sputtered multilayer Fe/Si and Fe/Ge thin films / N. A. Morley, M. R. J. Gibbs, K. Fronk // J. Phys.: Condens. Matter. -2004. -V. 16. -P. 4121.

26. High-quality Schottky contacts for limiting leakage currents in Ge-based Schottky barrier MOSFETs / M. K. Husain, X. V. Li, C. H. De Groot // IEEE Trans. Electron. Devices. – 2009. – V. 56. – P. 499–504.

27. High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized  $Ge_{1-x}Mn_x$  nanocolumns / M. Jamet, A. Barski, T. Devillers // Nature materials. – 2005. – V.5, No 8. – P. 653-659.

28. Helical spin structure of Mn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>Si under a magnetic field: small angle neutron diffraction study/ S. V.Grigoriev, V. A. Dyadkin, E. V. Moskvin, D.Lamago, T. Wolf, H. Eckerlebe, S. V. Maleyev // Phys. Rev. B. – 2009. – V.79. – P.144417.

29. Magnetic structure of Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si in a magnetic field studied via small-angle polarized neutron diffraction/ S. V. Grigoriev, V. A. Dyadkin, D. Menzel, J. Schoenes, Y. O. Chetverikov, A. I. Okorokov, H. Eckerlebe, S. V. Maleyev // Phys. Rev. B. – 2007. – V.76. – P.224424.

30. Nagaosa N., Tokura Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions // Nat. Nanotechnol. – 2013. – V.8. – P.899.

31. Formation of Skyrmions and Topological Hall Effect Anomaly in Epitaxial Thin Films of MnSi / Y. F. Li, N. Kanazawa, X. Z. Yu, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, M. Ichikawa, X. F. Jin, F. Kagawa, Y. Tokura Robust // Phys. Rev. Lett. . – 2013. – V.110. - P.117202.

32. Near roomtemperature formation of a skyrmion crystal in thin-films of the helimagnet FeGe / X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura // Nature Mater. – 2011. – V.10. – P.106.

33. Towards control of the size and helicity of skyrmions in helimagnetic alloys by spin-orbit coupling / K. Shibata, X. Z. Yu, T. Hara, D. Morikawa, N. Kanazawa, K. Kimoto, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura // Nat. Nanotechnol. - 2013. - V.8. - P. 723.

Observation of skyrmions in a multiferroic material / Seki S., Yu X. Z.,
 Ishiwata S., Tokura Y.// Science – 2012. – V.336. – P.198.

35. Large Topological Hall Effect in a Short-Period Helimagnet MnGe / N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, K. Kakurai, S. Ishiwata, Y. Tokura // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V.106. – P.156603.

36. Writing and deleting single magnetic Skyrmions / N. Romming, C. Hanneken, M. Menzel, J. E. Bickel, B. Wolter, K. von Bergmann, A. Kubetzka, R. Wiesendanger // Science. – 2013. – V.341. – P. 636.

37. Emergent electrodynamics of skyrmions in a chiral magnet / T. Schulz, R.
Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M.
Garst, A. Rosch // Nat. Phys. - 2012. - V. 8. - P. 301.

38. Skyrmion flow near room temperature in an ultralow current density / X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, Y. Tokura // Nat. Commun. – 2012. – V. 3. – P. 988.

39. Huang S. X., Chien C. L. Extended skyrmion phase in epitaxial FeGe thin films // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108. – P.267201.

40. Porter N.A., Gartside J.C., Marrows C.H. Scattering mechanisms in textured FeGe thin films: Magnetoresistance and the anomalous Hall effect // Phys. Rev. B . – 2014. – V.90. – P.024403.

41. Discretized topological Hall effect emerging from skyrmions in constricted geometry / N. Kanazawa, M. Kubota, A. Tsukazaki, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, M. Ichikawa, F. Kagawa, and Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 2015. – V.91. – P. 041122.

42. Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals / Rossler U.K.,
Bogdanov A.N., Pfleiderer C // Nature (London). – 2006. – V. 442. – P.797.

43. Stabilized skyrmion phase detected in MnSi nanowires by dynamic cantilever magnetometry / A. Mehlin, F. Xue, D. Liang, H. F. Du, M. J. Stolt, S. Jin, M. L. Tian, M. Poggio // Nano Lett. . – 2015. – V.15. – P. 4839.

44. Epitaxial films of Heusler compound  $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$  with high crystalline quality grown by off-axis sputtering / B. Peters, A. Alfonsov, C. G. F. Blum, S. J. Hageman, P. M. Woodward, S. Wurmehl, B. Büchner, F. Y. Yang // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 162404.

45. Unlocking the potential of half-metallic  $Sr_2FeMoO_6$  films through controlled stoichiometry and double-perovskite ordering / A. J. Hauser, R. E. A. Williams, R. A. Ricciardo, A. Genc, M. Dixit, J. M. Lucy, P. M. Woodward, H. L. Fraser, and F. Y. Yang // Phys. Rev. B. – 2011. – V.83. – P.014407.

46. Large spin pumping from epitaxial Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films to Pt and W layers /
H. L. Wang, C. H. Du, Y. Pu, R. Adur, P. C. Hammel, and F. Y. Yang // Phys. Rev. B.
- 2013. - V. 88. - P.100406.

47. Zero-Field Skyrmion Formation in FeGe Epitaxial Thin Films / J. C.
Gallagher, K. Y. Meng, J. T. Brangham, H. L. Wang, B. D. Esser, D. W. McComb,
F. Y. Yang // Phys. Rev. Lett. – 2017. – V. 188. – P.027021.

48. Магнітні та електричні властивості аморфних та нанокристалічних плівок РЗМ-перехідний метал-напівпровідник / Б.П. Яцишин, Д.М. Фреїк, Ю.К. Гореленко, О.Г. Миколайчук, Г.С. Байцар // ФХТТ. – 2007. – Т.8, №2. – С.305 – 310.

49. Однодворець Л.В. Температурна залежність опору та ТКО двошарових плівок на основі Cr, Cu та Ge / Л.В. Однодворець, Н.І. Пасько // Матеріали Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2004».– Львів: ЛНУ, 2004. – С.163.

50. Однодворец Л.В. Диффузионные процессы в многослойных пленках / Л.В. Однодворец // Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Україна наукова 2003». – 2003. – Дніпро: Наука і освіта. – Т.31. – С.20 – 22.

51. Protsenko I. Electroconductivity and tensosensibility of multilayer films / I. Protsenko, L. Odnodvorets, A. Chornous // Металлофиз. новейшие технол. –1998.– T.20, №1. – P.36 – 44.

52. Искаков Б.М. Сверхмалый температурный коэффициент электросопротивления двухфазных металлических сплавов / Б. М. Искаков // Металлы. – 1991. – №6. – С. 177–178.

53. Effect of Ge overlayers on the electrical resistance of thin Cr films / Schoder
K., Walsh L. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1991. – V. 9, № 3. – P.577.

54. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості) / І. Ю. Проценко, В.А. Саєнко. – Суми : Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.

55. Van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall efFect of discs of arbitrary shape / L.J. van der Pauw // Philips Res. Repts. – 1958. – V. 13,  $N_{21}$ . – P. 1 – 9.

56. Spin-orbit strength driven crossover between intrinsic and extrinsic mechanisms of the anomalous Hall effect in the epitaxial  $L1_0$ -ordered ferromagnets

FePd and FePt / K.M. Seemann, Y. Mokrousov, A. Aziz // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V. 104. – P. 076402-1 – 076402-4.

57. Investigation of perpendicular anisotropy of a thin film using the planar Hall effect / F.G. Ogrin, S.L. Lee, Y.F. Ogrin // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – V. 219. – P. 331.

58. Проценко І. Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів /
І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус, С. І. Проценко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2008. –
264 с.

59. Магніторезистивні властивості спін-вентильних структур на основі Со таСи або Аи / М. Г. Демиденко, С. І. Проценко, Д. М. Костюк, Н.І. Шумакова // Ж. нано-електрон. фіз. – 2011. – Т. 3, № 4. – С. 106–113.

60. Philips PM 2811. Manual -http://www.k7jrl.com/pub/manuals/philips /pm2811/PM2811-progcard.pdf

61. Фазовий склад і магнеторезистивні властивості тришарових плівок Fe/Ge/Fe / О. В. Власенко, Л. В. Однодворець, І. Ю. Проценко // Металлофизика и новейшие технологии. - 2013. - Т. 35, № 12. - С. 1637-1644.

62. Прищепа М.М.. Погребняк В.П. Мікроелектроніка. - Частина 1. Елементи мікроелектроніки - Київ: Вища школа, 2004. – 432 с.

63. Однодворець Л. В., Пазуха І. М. Матеріали і компоненти функціональної електроніки: навч. посібник. – Суми : Сумський державний університет, 2020. – 196 с.

64. Матвієнко М.П. Основи електроніки: підручник. - К.: Видавництво Ліра-К, 2017. - 364 с.

Стахів П. Г., Коруд В. І., Гамола О. Є., Чернівчан В. Я., Мусихіна Н. П.
 Основи електроніки з елементами мікроелектроніки: Навчальний посібник. Львів: «Магнолія 2006», 2010. – 225 с.

66. Борисов О.В., Якименко Ю.І. Твердотільна електроніка: підручник за заг. ред. Ю. І. Якименка. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 484 с.

67. Хоружний В.А., Письмецький В.О. Функціональна мікроелектроніка, опто- та акустоелектроніка. – Харків, 1995. – 186 с.

68. Сенько В.І., Панасенко М.В., Сенько Є.В. Електроніка і мікросхемотехніка. - Т.1. Елементна база електронних пристроїв. - Київ: Обереги, 2000. – 300 с.

69. Царенко О.М. Основи фізики напівпровідників і напівпровідникових приладів: навчальний посібник . – Кіровоград: РВВ КДПУ, 2011. – 243 с.

 Волович Г. А. Интегральные датчики Холла. – Москва: Современная электроника, 2004. – 103 с.

71. Многослойные тонкопленочные магниторезистивные элементы / С.И. Касаткин, Н. П. Васильева, А. М. Муравьев. – Тула: Гриф и К, 2001. –188 с.

72. Resistivity and the Hall effect in polycrystalline Ni-Cu and Ta-Cu multilayered thin films / G. Reiss, K. Kapfberger, G. Meier, J. Vancea, H. Hoffmann // Phys. Condens. Matter. – 1989. – V. L. – P. 1275 – 1283.

73. Phase Diagrams of binary Iron Alloys. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams. ASM International, 1993. – 472 p.

74. Фазообразование и электрофизические свойства двух- и трехслойных пленок на основе переходных и благородных металлов / В. В. Бибик, Т. М. Гричановская, Л. В. Однодворец, И.Е. Проценко // Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2006. – Т. 2. – С. 95–106.

75. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под. ред.
В.Г. Самсонова. – К. : Наук. думка, 1965. – 870 с.

76. Бурик І.П. Структура та електрофізичні властивості нанокристалічних плівок молібдену / І. П. Бурик, Є. А. Білинський, Л. В. Однодворець // Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка. – 2007. – №2. – С.74–78.

77. Фазовий склад і терморезистивні властивості плівкових систем на основі Ge/Fe і Ag/Fe / О. В. Власенко, О. В. Пилипенко, Л. В. Однодворець, // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т. 10, № 3. – С. 511–518.

78. Власенко О.В. Фазовий склад і терморезистивні властивості приладових плівкових структур на основі Fe і Ge / Власенко О.В., Шевченко А.В., Однодворець Л.В. // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2013».– Суми: СумДУ. – 2011. – С. 105.

79. Protsenko S.I. The properties of metal/semiconductor films us thermoresistor elements and contact structure / Protsenko S.I., Odnodvorets L.V., Vlasenko O.V. // 9th International Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation, NEET-2015». – Zakopane, Poland. – 2015. - P.130 - 133.

80. Власенко О.В. Електрофізичні і магніторезистивні властивості наноструктурованих плівкових матеріалів / Власенко О.В., Кондрахова Д.М., Однодворець Л.В., Пилипенко О.В., Проценко І.Ю., Ткач О.П., Шабельник Ю.М. // V Міжнародна конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Харків: ХНУ. – 2011. – С. 304-309.

81. Власенко О.В. Фазовий склад, магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових систем на основі Со і Ад та Fe і Ge / Власенко О.В., Макуха З.М., Шабельник Ю.М., Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. // Тези доповідей 6-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій». – Запоріжжя: ЗНТУ. – 2012. – С. 323-324.

82. Electrophysical, magnetoresistivity and magneto-optical properties of multilayer materials based on nanocrystalline and amorphous films / S. Nepijko, L.V. Odnodvorets, O.V. Pylypenko, A.I. Saltykova, O.P. Tkach, O.V. Vlasenko // Inetrnational Conference «Nanomaterials: Application and Properties, NAP-2012». – 2012. – V.1. – P. 01001-1-4.

83. Автоматизовані системи для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів / Д.В. Великодний, О.В. Власенко, О.В. Пилипенко, К.В. Тищенко // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2011». – Ужгород. – 2011. – С. 153.

84. Electrical property on copper thin films with chromium under-layer / Nakai H., Fudaba K., Shinzawa K. // Thin Solid films.- 1998.- V. 317.- P. 202-205.

85. Unusual adsorption kinetics of formic acid on Cu(100) studied by dc resistance and nonresonant infrared reflectance changes / Ching–Ling Hsu, Melullen E.F., Tobin R.G. // Sur. Sci.–2003.–№ 542.–P. 120–128.

 Hall coefficient and resistivity of thin polycrystalline Cu film– contributions of band structure / Gogl J., Vancea J., Hoffmann H. // J. Phys.– 1990.– V.
 2.– P. 1795–1805.

87. Резистивный метод исследования низкотемпературной зернограничной диффузии в двухслойных поликристаллических пленках / Волков Р.П., Палатник Л.С., Пугачев А.Г. // ФТТ. – 1982. – Т.24, № 4.– С. 1161–1165.

88. Structure and magnetoresistive properties of three-layer thin films of spinvalve type / Shkurdoda Y.O., Pazukha, I.M., Petrenko R.M., Chornous A.M., Dekhtyaruk L.V. // Current Applied Physics. – 2020. – V.20, Iss.6. – P.788-793.

89. Magnetic and magnetoresistive properties of nanocomposites based on Co and SiO / Pazukha, I.M., Shkurdoda Y.O., Chornous A.M., Dekhtyaruk L.V. // International Journal of Modern Physics B. -2019. -V.33, Iss. 12. -P. 1950113.

90. Thermal stability of magnetic characteristics of Co/Ag/Fe and Co/Ag/Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> spin-valve structures / Lytvynenko Ia.M., Fedchenko O.V., Demydenko M.H., Pylypenko O.V., Pazukha I.M., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I. // Vacuum. – 2017. – V.146. - P. 169-173.

91. Controllability of brushite structural parameters using an applied magnetic field / Kuznetsov V. N., Yanovska A. A., Stanislavov A. S., Danilchenko S. N., Kalinkevich A. N., Sukhodub L.F. // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – V.60. – P. 547–553.

92. Polar Kerr spectroscopis magneto-optic in Au/Co-Ag/Ag granular thin films on glass: Experiments and simulation / I.D. Borcia, P. Beauvillain, B. Bartenlian, P. Gogol, R. Megy // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – V. 301.– P. 258 – 264.

93. Магнитные и магнитооптические свойства Fe/Ti, Zr, Pt и Fe/Ti, Zr, Pt/Fe тонкопленочных магнитных структур / Е. Е. Шалыгина, М.А. Карсанова, Л.В. Козловский // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 4. – С. 25 – 30.

94. Magnetic properties and structure of Pd/Co and Pd/Fe multilayers / F. J. A. den Broeder, H. C. Donkerslot, H. J. G. Draaisma, W. J. M. de Jonge // J.Appl. Phys. – 1987. – V. 61. – P.4317 – 4319.

95. Wu L. Low noise Co/Pd multilayer media for perpendicular magnetic recording / L. Wu, N. Honda, K. Ouchi // IEEE Trans. Magn. – 1999. – V.35. – P. 2775 –2778.

96. Enhancement of magnetic properties of Co/Pd multilayered perpendicular magnetic recording media by using Pd/Si dual seedlayer / J. Kawaji, T. Asahi, T. Onoue, J. Sayama. J. Ilokkyo, T. Osaka, K. Ouchi // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – V. 251. – P. 220 – 228.

97. Defektanalyse von a-C- und CNx-Schichten mittels Röntgen-Photoemissions-Elektronenmikroskopie (X-PEEM). Characterization of stoichiometric defects in diamond, a-C and  $CN_x$  thin films with soft X-ray photoelectron microscopy (X-PEEM) / Wegelin F., Ziethen Ch., Ohr R., Neuhäuser M., Hilgers H., Schönhense G. // Vakuum Forsch. Prax. . – 2001. – V.13. – P.287.

98. Soft X-ray emission spectroscopy used for the characterization of a-C and  $CN_x$  thin films / S.A. Nepijko, A. Chernenkaya, K. Medjanik, S.V. Chernov, M Klimenkov, O.V. Vlasenko, S.S. Petrovskaya, L.V. Odnodvorets, Ya.V. Zaulichnyy, G. Schönhense // Thin solid films. – 2015. – V. 577. – P. 109-113.

99. Raman spectroscopy measurements of DC-magnetron sputtered carbon nitride (a-C:N) thin films for magnetic hard disk coatings / Neuhaeuser M., Hilgers H., Joeris P., White R., Windeln J. // Diamond Relat. Mater. -2002. - V.9. - P.1500.

100. Growth and characterisation of hard and elastic carbon nitride thin films / Kolitsch A., Möller W., Malkow Th., Bull S.J., Magula V., Domankova M. // Surf. Coat. Technol. – 2000. – V.128–129. – P.126.

101. Electronic properties of a-CN<sub>x</sub> thin films: an X-ray-absorption and photoemission spectroscopy study / Ray S.C., Pao C.W., Chiou J.W., Tsai H.M., Jan J.C., Pong W.F., McCann R., Roy S.S., Papakonstantinou P., McLaughlin J.A. // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 033708.

102. Structural characterization of a-CNx:H films deposited by lowfrequency (60 Hz) PECVD at room temperature / S.H. Lee, D.K. Park // J. Korean Phys. Soc. 44 (2004) 950.

103. On the bonding structure of hydrogenated carbon nitrides grown by electron cyclotron resonance chemical vapour deposition: towards the synthesis of non-graphitic carbon nitrides / F. Alonso, R. Gago, I. Jiménez, C. Gómez-Aleixandre, U. Kreissig, J.M. Albella // Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 1161.

104. Near edge X-ray absorption fine structure of thermally annealed amorphous nitrogenated carbon films / S. Bhattacharyya, M. Lübbe, F. Richter // J. Appl. Phys. 88 (2000) 5043.

105. Characterization of amorphous hydrogenated carbon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using a helical resonator discharge / J.H. Kim, D.H. Ahn, Y.H. Kim, H.K. Baik // J. Appl. Phys. 82 (1997) 658.

106. Chemical bonding in carbon nitride films studied by X-ray spectroscopies / W.T. Zheng, J.H. Guo, Y. Sakamoto, M. Takaya, X.T. Li, P.J. Chao, Z.S. Jin, K.Z. Xing, J.-E. Sundgren // Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 1897.

107. Spectroscopic study of CNx films grown by magnetron sputter deposition /
J.-H. Guo, W.T. Zheng, C. Såthe, N. Hellgren, A. Agui, J.-E. Sundgren, J. Nordgren //
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 101–103 (1999) 551.

108. Electronic structure of carbon nitride thin films studied by X-ray spectroscopy techniques / N. Hellgren, J. Guo, Y. Luo, C. Såthe, A. Agui, S. Kashtanov, J. Nordgren, H. Ågren, J.-E. Sundgren // Thin Solid Films 471 (2005) 19.

109. Characterization of CNx films by X-ray emission measurements / E.Z. Kurmaev, A. Moewes, R.P. Winarski, S.N. Shamin, D.L. Ederer, J.Y. Feng, S.S. Turner // Thin Solid Films 402 (2002) 60.

110. Monitoring the structural and chemical properties of CNx thin films during in situ annealing in a TEM / S.E. Grillo, N. Hellgren, V. Serin, E. Broitman, C. Colliex, L. Hultman, Y. Kihn // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 13 (2001) 97.

111. Structure of nitrogenated amorphous carbon films from NEXAFS / S. Bhattacharyya, M. Lübbe, P.R. Bressler, D.R.T. Zahn, F. Richter // Diamond Relat. Mater. 11 (2002) 8.

112. Nanostructured CNx (0 b x b 0.2) films grown by supersonic cluster beam deposition / G. Bongiorno, M. Blomqvist, P. Piseri, P. Milani, C. Lenardi, C. Ducati, T. Caruso, P. Rudolf, S. Wachtmeister, S. Csillag, E. Coronel // Carbon 43 (2005) 1460.

113. Electronic state modification in laser deposited amorphous carbon films by the inclusion of nitrogen / Y. Miyajima, G. Adamopoulos, S.J. Henley, V. Stolojan, Y. Tison, E. Garcia-Caurel, B. Drévillon, J.M. Shannon, S.R.P. Silva // J. Appl. Phys. 104 (2008) 063701.

114. S.M. Mukhopadhyay, Sample preparation for microscopic and spectroscopic characterization of solid surfaces and filmsChapter 9 in: S. Mitra (Ed.), Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2003, p. 377.

115. Diamondlike hydrogenated amorphous carbon films studied by X-ray emission spectroscopy / G.Wiech, N. Auer, A. Šimůnek, Vackář, A. Hammerschmidt, G. Rittmayer // Diamond Relat. Mater. 6 (1997) 944.

116. Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by X-ray-absorption spectroscopy / Regan T.J., Ohldag H., Stamm C., Nolting F., Lüning J., Stöhr J., White R.L. // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – P. 214422/1.

117. Room temperature ferromagnetic, anisotropic, germanium rich FeGe(001)
alloys / Lungu G. A., Apostol N.G., Stoflea L.E., Costescu R. M., Popescu D.G., Teodorescu C.M. // Materials (Basel). – 2013. – V.6(2). – P. 612–625.

118. Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III–V semiconductors / Ohno H., Munekata H., Penney T., von Molnar S., Chang L.L. // Phys. Rev. Lett. – 1992; V. 68. – P. 2664–2667.

119. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic / Ohno H. // Science 1998. – V. 281. – P. 951–956.

120. A Group-IV ferromagnetic semiconductor:  $Mn_xGe_{1-x}$ / Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C., Hellberg C.S., Sullivan J.M., Mattson J.E., Ambrose T.F., Wilson A., Spanos G., Jonker B.T. // Science. – 2002. – V. 295. – P. 651–654.

121. Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe films on GaAs(001) and related semiconductor substrates / Wastlbauer G., Bland J.A.C. // Adv. Phys. – 2005. – V. 54. – P. 137–219.

122. The growth of Fe on sulphur passivated Ge(100): A technique for avoiding intermixing / Anderson G.W., Ma P., Norton P.R. // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – P. 5641–5643.

123. Novel germanium-based magnetic semiconductors. / Tsui F., He L., Ma L., Tkachuk A., Chu Y.S., Nakajima K., Chikyow T. // Phys. Rev. Lett. – 2003 – V. 91 – P. 177203:1–177203:4.

124. Growth of ultrathin Fe films on Ge(100): Structure and magnetic properties.
/ Ma P., Norton P.R. // Phys. Rev. B. – 1997 – V. 56 – P. 9881–9886.

125. Uniaxial magnetic anisotropies in Fe films on single crystal and virtual Ge(001) substrates studied with spin polarized inverse photoemission and MOKE. / Cantoni M., Riva M., Bertacco R., Ciccacci F. // Phys. Rev. B – 2006 – V. 74 – P. 134415:1–134415:10.

126. Ultrathin Fe films on single crystal and virtual Ge(001) substrates: Towards the control of magnetic properties. / Cantoni M., Riva M., Isella G., Bertacco R., Ciccacci F. // Appl. Surf. Sci – 2006 – V. 252 – P. 5304–5307.

127. Fe thin films grown on single-crystal and virtual Ge(001) substrates. /
Cantoni M., Riva M., Isella G., Bertacco R., Ciccacci F. // J. Appl. Phys – 2005 – V. 97
– P. 093906:1–093906:6.

128. Growth of Fe/Ge(001) heterostructures by molecular beam epitaxy: Interface structure, electronic and magnetic properties. / Tari S., Sporken R., Aoki T., Smith D.J., Metlushko V., AbuEl-Rub K., Sivananthan S.J. // Vac. Sci. Technol. B. – 2002 – V. 20. – P. 1586–1590.

129. An interface study of crystalline Fe/Ge multilayers grown by molecular beam epitaxy. / Tari S. // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257. – P. 4306–4310.

130. Structural and magnetic properties of Fe–Ge layer produced by Fe ionimplantation into germanium. / Venugopal R., Sundaravel B., Wilson I.H., Wang F.W., Zhang X.X. // J. Appl. Phys. -2002 - V.91 - P.1410-1416.

131. Epitaxial Fe-Ge thin films on Ge(111): Morphology, structure, and magnetic properties *versus* stoichiometry. / Jaafar R., Berling D., Sébilleau D., Garreau G. // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 155423:1–155423:13.

132. Growth of Fe on Ge(111) at room temperature studied by X-ray photoelectron diffraction. / Chu W.G., Tsuruta A., Owari M., Nihei Y. // Surf. Sci. – 2007. – V. 601. – P. 638–648.

133. Magnetic structure and critical properties of FeGe<sub>2</sub>. / Corliss L.M., Hastings
J.M., Kunnmann W., Thomas R., Zhuang J., Butera R., Mukamel D. // Phys. Rev. B. –
1985. – V.31. – P. 4337–4346.

134. Reactivity and magnetism of Fe/InAs(100) interfaces. / Teodorescu C.M., Chevrier F., Brochier R., Ilakovac V., Heckmann O., Lechevalier L., Hricovini K. // Eur. Phys. J. B. – 2002. – V. 28. – P. 305–313.

135. Structure of Fe layers grown on InAs(100) / Teodorescu C., Chevrier F., Ilakovac V., Heckmann O., Lechevalier L., Brochier R., Johnson R.L., Hricovini K. // Appl. Surf. Sci. – 2000. – V. 166. – P. 137–142.

136. X-ray magnetic circular dichroism, photoemission and RHEED studies of Fe/InAs(100) interfaces. / Teodorescu C.M., Chevrier F., Brochier R., Richter C., Heckmann O., Ilakovac V., de Padova P., Hricovini K. // Surf. Sci. – 2001. – V. 482–485. – P. 1004–1009.

137. Atomic structure and reactivity of ferromagnetic Fe deposited on Si(001) / Gheorghe N.G., Husanu M.A., Lungu G.A., Costescu R.M., Macovei D., Teodorescu C.M. // J. Mater. Sci. – 2012. – V. 47. – P. 1614–1620.

138. Reactivity, magnetism and local atomic structure in ferromagnetic Fe layers deposited on Si(001) / Gheorghe N.G., Husanu M.A., Lungu G.A., Costescu R.M., Macovei D., Popescu D.G., Teodorescu C.M. // Dig. J. Nanomater. Bios. – 2012 – V. 7 – P. 373–384.

139. Les systemes binaires cobalt-germanium et nickel-germanium: Etude compare / A.Dayer, P. Feschotte // J. Less-Common Met. – 1980. – V.72, №1. – P.51 – 70.

140. Механизмы протекания тока в омических контактах металлполупроводник // Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т.41, вып. 11. – С. 1281 - 1308.

141. Thin-film compound phase formation at Fe–Ge and Cr–Ge interfaces / O.M. Ndwandwe, C.C. Theron, T.K. Marais, R. Pretorius // J. Mater. Res. – 2003. - V.18,  $N_{2}8. - P.1900 - 1907.$ 

142. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику. / Захарченя
Б.П., Коренев В Л. // УФН. - 2005. - Т. 175, № 6. - С. 629-635.

143. Metals in germanium / Clauws P., Simoen E. // Materials science in semiconductor processing. -2006. - V. 9, No 4-5. - P. 546-553.

144. Reaction of thin Ni films with Ge: Phase formation and textura / Gaudet S., Detavernier C., Lavoie C., Desjardins P. // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100,  $N_{2}$  3. – P. 034306 (1–10).

145. Simultaneous growth of NisGe<sub>3</sub> and NiGe by reaction of Ni film with Ge / Nemouchi F Mangelinck D., Bergman C., Clugnet G., and Gas P. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – P. 131920 (1–3).

146. High-quality Schottky contacts for limiting leakage currents in Ge-based Schottky barrier / Husain M.K., Li X.V., De Groot C.H. // MOSFETs II IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. –V. 56. – P. 499–504.

147. Ferromagnetic properties of cyclically deformed Fe<sub>3</sub>Ge and Ni<sub>3</sub>Ge. / Izumiy T., M.Taniguchiz, S.Kumai and A. Sato. // Philosophical Magazine. – 2004. – V. 84, № 36. – P. 3883–3895.

148. Structure and magnetic properties of mechanically alloyed Ni-Ge II. / Antolak
A., Oleszak D., Pekala M., Kulik T. // Materials Science and Engineering A. – 2007. –
V. 449-451. – P. 440-W3.

149. Continuum micromagnetic modeling of antiferromagnetically exchangecoupled multilayers. / R. Pellicelli, M. Solzi, C. Pernechele, M Ghidini // Phys.Rev. B. – 2011. – V 83, № 5. – P. 054434.

150. Critical dimension of the transition from single switching to an exchange spring process in hard/soft exchange-coupled bilayers / Yan Shi-shen, Barnard J. A., Xu Feng-ting, Weston J. L., Zangari G. // Phys.Rev. B. – 2001. –V.64,№ 18. – P. 184403 (1–6).

# ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

 Фазовий склад і терморезистивні властивості плівкових систем на основі Ge/Fe i Ag/Fe / О.В. Власенко, О.В. Пилипенко, Л.В. Однодворець // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – Т. 10, № 3. – С. 511–518.

2. Фазовий склад і магніторезистивні властивості тришарових плівок Fe/Ge/Fe / **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко // Металофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. – С.1639–1647.

3. Магнеторезистивні та магнетооптичні властивості плівкових систем із можливим спін-залежним розсіянням електронів (огляд) / І.Ю. Проценко, І.В. Чешко, Л.В. Однодворець, Д.М. Кондрахова, О.В. Пилипенко, Ю.М. Шабельник, **О.В. Власенко** // Успехи физ мет. – 2013. – Т. 14. – С.229 – 255.

4. The phase transformations and magnetoresistive properties of diluted solid solutions based on Fe and Ge atoms / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, N.I. Shumakova // J. Nano- Electron. Phys. – 2014. – V. 6. – P. 02025-1-4.

5. Structure and physical characteristics of ohmic contacts based on Fe and Ge films / **O.V. Vlasenko**, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko // Problems of atomic science and technology. – 2014. – V. 4. – P. 130-133.

6. Soft X-ray emission spectroscopy used for the characterization of a-C and  $CN_x$  thin films / S.A. Nepijko, A. Chernenkaya, K. Medjanik, S.V. Chernov, M Klimenkov, **O.V. Vlasenko**, S.S. Petrovskaya, L.V. Odnodvorets, Ya.V. Zaulichnyy, G. Schönhense // Thin solid films. – 2015. – V. 577. – P. 109-113.

 Magnetoresistive and magnetooptical properties of double-component film alloys based on iron / O.V. Vlasenko, O.P. Tkach, N.I. Shumakova, L.V. Odnodvorets // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – V.10, №4. – P.04016-1-4.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

8. Власенко О.В. Магніторезистивні властивості приладових плівкових систем на основі Fe та Ge / **О.В. Власенко**, Ю.С. Удод, Л.В. Однодворець //

«ФЕЕ-2012». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2012. – С. 121.

9. Удод Ю.С. Чутливий елемент датчика магнітного поля на основі плівок Fe і Ge / Ю.С. Удод, **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2013». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2013. – С. 126.

10. Власенко О.В. Фазовий склад і терморезистивні властивості приладових плівкових структур на основі Fe i Ge / **О.В. Власенко**, А.В. Шевченко, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2011». Матеріали та програма науково-технічної конференції.– Суми: СумДУ. – 2011. – С. 105.

11. Власенко О.В. Магнітооптичні властивості приладових структур феромагнетик/напівпровідник / О.В. Власенко, С.В. Стельмах, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2013». Матеріали та програма науково-технічної конференції.– Суми: СумДУ. – 2013. – С. 127.

12. Власенко О.В. Магнітооптичні властивості плівкових матеріалів на основі Fe і Ge як чутливих сенсорних елементів / **О.В. Власенко**, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 126.

13. Власенко О.В. Електричні властивості матеріалів контактів на основі плівок Fe i Ge / О.В. Власенко, О.П. Кошіль, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2014». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2014. – С. 170-171.

14. Власенко О.В. Електричні властивості матеріалів плівкових омічних контактів на основі Fe, Cu, Cr і Ge / **О.В. Власенко**, Н.М. Захарченко, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2017». Матеріали та програма науково-технічної конференції. – Суми: СумДУ. – 2017. – С. 124.

15. Protsenko S.I. The properties of metal/semiconductor films us thermoresistor elements and contact structure / S.I. Protsenko, L.V. Odnodvorets, **O.V. Vlasenko** // 9th International Conference. – Zakopane, Poland. – 2015. – P. 130–133.

16. Власенко О.В. Властивості плівок германідів заліза як елементів сенсорної електроніки / **О.В. Власенко**, О.О. Подопригора, Л.В. Однодворець // «ФЕЕ-2020». Матеріали та програма науково-технічної конференції. Суми: СумДУ. – 2020. – С. 106.

17. Власенко О.В. Електрофізичні і магніторезистивні властивості наноструктурованих плівкових матеріалів / **О.В. Власенко**, Д.М. Кондрахова, Л.В. Однодворець, О.В. Пилипенко, І.Ю. Проценко, О.П. Ткач, Ю.М. Шабельник //V Міжнародна конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Харків: ХНУ. – 2011. – С. 304-309.

18. Vlasenko O.V. Coercivity of film materials based on Fe and Ge / **O.V. Vlasenko**, N.M. Zakharchenko, L.V. Odnodvorets // «International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» – Ivano-Frankivsk: PrNU. - 2017. - P. 132.

19. Власенко О.В. Фазовий склад, магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових систем на основі Со і Ад та Fe і Ge / **О.В. Власенко**, З.М. Макуха, Ю.М. Шабельник, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко // Тези доповідей 6ї Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій», – Запоріжжя: ЗНТУ. – 2012. – С. 323-324

20. Kondrakhova D.M. Magnetoresistive and magneto-optical properties of nanoscale thin film systems / D.M. Kondrakhova, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, **O.V. Vlasenko** // International research and ractice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2013). – Bukovel. – 2013. – P. 124.

21. Electrophysical, magnetoresistivity and magneto-optical properties of multilayer materials based on nanocrystalline and amorphous films / S. Nepijko, L.V. Odnodvorets, O.V. Pylypenko, A.I. Saltykova, O.P. Tkach, **O.V. Vlasenko** // Inetrnational Conference «Nanomaterials: Application and Properties, NAP-2012».– 2012. - V.1. - P. 01001-1-4.

22. Великодний Д.В. Автоматизовані системи для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів / Д.В. Великодний, **О.В. Власенко**, О.В. Пилипенко, К.В. Тищенко // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2011». – Ужгород. – 2011. – С. 153.