

УДК 539.2, 539.2
УКПП
№ держреєстрації 0119U100777
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова, 2
e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.-мат. наук, професор
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВПРОВАДЖЕНИМИ
НАНОЧАСТИНКАМИ**
(остаточний)

Керівник НДР,
д-р. фіз.-мат. наук., професор

С.І. Проценко

2021

Рукопис закінчено 20 грудня 2020 року

Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол від 23.12.2021р. №7

СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	20.12.2021 р.	С.І. Проценко (підрозділи 3.3, 4.3, висновки)
Провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2021 р.	І.М. Пазуха (реферат, вступ, підрозділи 1.4, 4.1)
Старший науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, доцент	20.12.2021 р.	Ю.О. Шкурдода (підрозділи 1.5, 4.2)
Старший науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	20.12.2021 р.	А.М. Черноус (підрозділ 3.1, висновки)
Провідний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	20.12.2021 р.	Л.В. Ордворець (підрозділи 1.1, 3.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2021 р.	А.М. Логвинов (перелік джерел посилання)
Молодший науковий співробітник, аспірант	20.12.2021 р.	М.О. Шумакова (підрозділи 2.2, 2.4)
Молодший науковий співробітник, аспірант	20.12.2021 р.	Д.О. Шуляренко (підрозділи 2.5, 3.4)
Молодший науковий співробітник, аспірант	20.12.2021 р.	І.А. Проценко (перелік скорочень, підрозділ 4.4)
Виконавець за цивільно- правовим договором, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2021 р.	О.В. Пилипенко (підрозділи 2.1, 2.3)

Виконавець за цивільно-
правовим договором,
канд. фіз.-мат. наук

20.12.2021 р.

К.В. Тищенко
(підрозділи 4.4, 4.5)

Виконавець за цивільно-
правовим договором,
аспірант

20.12.2021 р.

Д.І. Салтиков
(підрозділ 1.2)

Виконавець за цивільно-
правовим договором,
аспірант

20.12.2021 р.

В.В. Щоткін
(підрозділ 1.3)

Виконавець за цивільно-
правовим договором,
аспірант

20.12.2021 р.

Р.М. Петренко
(підрозділ 2.6)

РЕЄРАТ

Звіт про НДР: 129 с., 76 рис., 157 джерел.

ДИЕЛЕКТРИЧНА МАТРИЦЯ, КОМПОЗИТ, МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, ПРОВІДНА МАТРИЦЯ, ТОНКОПЛІВКОВА СИСТЕМА, ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ.

Об'єкти досліджень – процеси фазоутворення, концентраційні та температурні ефекти в магніторезистивних та магнітооптичних властивостях функціональних елементів сенсорів неелектричних величин, сформованих на основі плівкових композитних матеріалів з впровадженими наночастинками.

Мета проекту полягає у встановленні нових закономірностей в структурних, фазових, магніторезистивних і магнітооптичних властивостях композитних матеріалів на основі феромагнітних сплавів NiFe, FeCo або магнітних наночастинок НЧ (Co, Ni та оксиди Fe) у залежності від об'ємної концентрації магнітної компоненти, типу немагнітної матриці (провідна - Ag або Cu чи діелектрична – SiO), а також у залежності від температурного режиму обробки зразків.

Методи дослідження – методи формування наноструктурованих плівок (метод Ленгмюра-Блоджетт, спін-коатингу та вакуумної конденсації); методи дослідження фізичних властивостей твердих тіл (електронна просвічуюча, растрова та атомно-силова мікроскопія, електроннографія і рентгенографія; метод високоточної резистометрії); математичні методи обробки експериментальних даних та комп'ютерне моделювання і програмування в середовищі LabVIEW.

Запропонована методика формування функціональних елементів на основі композитних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні гранули сплавів (NiFe, FeCo) або магнітні наночастинки (Co та оксиди Fe) впроваджені у немагнітні матриці різних типів (провідна чи діелектрична).

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць і скорочень.....	7
Вступ.....	8
1 Композитні матеріали з впровадженими наночастинками.....	9
1.1 Кристалічна структура і фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	9
1.2 Структура композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик.....	13
1.3 Формування композитних матеріалів із упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену.....	18
1.4 Особливості магніторезистивних властей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	21
1.5 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик.....	29
1.6 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок.....	36
2 Формування композитних матеріалів з впровадженими наночастинками та методи дослідження їх структурно-фазового стану.....	43
2.1 Формування композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал та ферромагнітний метал-діелектрик.....	43
2.2 Методика формування масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену.....	46
2.3 Методика дослідження структури та фазового складу композитних матеріалів.....	48
2.4 Аналіз структури масивів наночастинок.....	51
2.5 Методика дослідження електрофізичних властивостей композитних матеріалів.....	53
2.6 Методика дослідження магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів.....	55

3 Структурно-фазовий стан та електрофізичні властивості	
властивості плівкових композитних матеріалів.....	60
3.1 Фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал- немагнітний метал.....	60
3.2 Динаміка формування композитних матеріалів на основі феромагнітних наночастинок і провідником матриці (графену).....	64
3.3 Аналіз АСМ-зображень масивів наночастинок як складових компонент композитних матеріалів.....	72
3.4 Електрофізичні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	78
4 Магніторезистивні властивості плівкових композитних	
матеріалів.....	82
4.1 Магніторезистивні та магнітооптичні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал	82
4.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик.....	90
4.3 Магніторезистивні властивості мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ.....	96
4.4 Математична модель та базові параметри для моделювання процесу намагнічування НЧ феромагнітних металів.....	98
4.5 Результати моделювання процесу намагнічування НЧ феромагнітних металів у змінному магнітному полі.....	104
Висновки.....	111
Перелік джерел посилання.....	113

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки;

УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;

МШГ – мультишаровий графен;

ВОГ – відновлений оксид графену;

П – підкладка;

т.р. – твердий розчин;

$C_{\text{НЧ}}$ – концентрація наночастинок у розчині;

$T_{\text{п}}$, $T_{\text{в}}$ – температура підкладки, відпалювання;

D_i – густина матеріалу плівки;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

a – параметр ґратки;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

hkl – кристалографічні індекси Міллера;

ТКО (β) – термічний коефіцієнт опору;

Ру – феромагнітний сплав пермалой $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$;

ΔR – зміна електричного опору зразків при накладанні зовнішнього магнітного поля;

R_0 – електричний опір зразка без зовнішнього магнітного поля;

МО ($\Delta R/R_0$) – магнітоопір;

ГМО – гігантський магнітоопір;

S_B – чутливість до магнітного поля;

M/M_s – нормоване значення намагніченості зразку;

$B_c (H_c)$ – коерцитивна сила;

$B_s (H_s)$ – поле насичення

ВСТУП

Актуальним на сьогодні в контексті розвитку елементної бази спінтроники [1] залишається проведення фундаментальних досліджень фізичних властивостей нових нанорозмірних функціональних матеріалів (гранульовані плівкові сплави [2, 3], композити [4], масиви магнітних наночастинок [5], вакуумні тунельні структури [6]), а також графенового матеріалу, який може стати ефективною заміною металевим провідним матрицям [7]. Як показав аналіз попередніх досліджень [8-11], комбінуючи матеріали феромагнітної компоненти та провідної матриці можна сформувати структури, які поєднують в собі високі поля насичення з високою термостабільністю, дозволяють реалізувати ефект високої магнітопередачі. Загалом роботи [8-11] спрямовані на вивчення фазового стану, кристалічної структури, магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі феромагнітних матеріалів із різним типом немагнітної матриці (металевої або діелектричної). Було показано (див., наприклад [8]), що величина магнітоопору, коерцитивної сили та поля насичення суттєво залежать від розміру наночастинок магнітної компоненти, їх концентрації та розподілу у немагнітній матриці. Характерною особливістю композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик є реалізація тунельної спін-поляризованої провідності, що спричиняє появу тунельного магнітоопору [12]. При цьому ймовірність виникнення цього ефекту та його величина суттєво залежить від співвідношення об'ємних часток компонентів, які входять до їх складу. Важливим стає питання про поріг перколяції, при переході через який відбувається зміна характеру провідності композиційного матеріалу, що пов'язано з відмінністю механізмів провідності металевої (процеси розсіювання в об'ємі металевих гранул) і діелектричної (тунелювання між гранулами крізь діелектричні канали) фаз, його магнітних та магніторезистивних властивостей.

1 КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ З ВПРОВАДЖЕНИМИ НАНО- ЧАСТИНКАМИ

1.1 Кристалічна структура і фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Фізичні властивості композитних матеріалів суттєво залежать від їх структурно-фазового стану, який може змінюватися у залежності від умов отримання та термообробки [13-15]. Серед композитних матеріалів матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал широке практичне застосування знайшли системи на основі Fe (феромагнетик) та Ag або Au (немагнітні метали).

Двокомпонентні системи Fe-Ag та Fe-Au у масивному стані згідно діаграми стану [16] характеризуються обмеженою взаємною розчинністю компонент. Однак, дослідження останніх років показали, що структурно-фазовий стан даних систем суттєво залежить як від методики, так і від умов отримання. Так, наприклад, автори робіт [17, 18] показали, що компоненти систем на основі Co і Ag та Co і Au, аналогічно до систем на основі Fe і Ag та Fe і Au, майже не перемішуються перебуваючи у масивному стані [16]. Однак, використовуючи метод одночасної конденсації для формування зразків, можна реалізувати утворення гранульованого твердого розчину (т.р.) [19]. Авторами роботи [17] був зроблений висновок, що в композитних матеріалах Co-Ag та Co-Au, можливе формування метастабільних твердих розчинів, при цьому може також фіксуватися часткове утворення гранульованого стану.

Для композитних матеріалів на основі Fe і Ag та Fe і Au можна реалізувати умови та підібрати метод формування такий, щоб відбулося або збереження індивідуальності окремих компонент, або формування твердих розчинів [20-22]. Так, наприклад, автори роботи [21] для комбінованого мультишару, що складається з двох частин (I – [Ag(2,6)/Fe(0,2)]₇₅ та II – [Ag(2,6)/Fe(1,5)]₇₅) показали, що при зменшенні товщини магнітного шару

відбувається зміна його структури. Багатошарова магнітна структура періодичного типу переходить до структури, у якій відбувається перемішування компонент по всьому об'єму (рисунок 1.1). Також для перемішування компонент у системах Fe-Ag та формування однофазної кристалічної структури автори роботи [22] запропонували застосувати метод імпульсного лазерного осадження. Особливістю методики, запропонованої у роботі [22], було те, що піжкладка Si(111)/SiO₂ охолоджувалася до температури 150 К. Авторами [22] було показано, що перехід однофазної структури до двофазної відбувається за концентрації атомів срібла 40 ат. %.

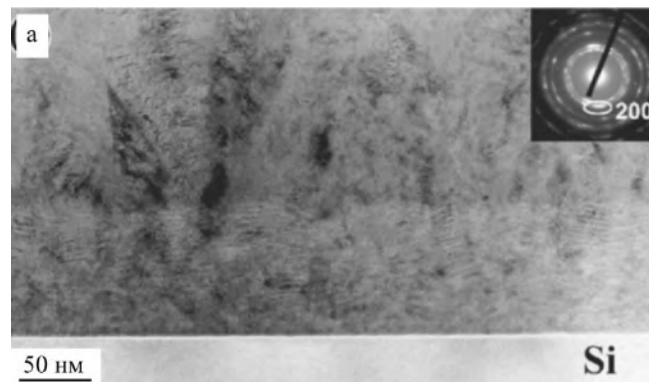


Рисунок 1.1 – Світлопольне зображення та дифракційна картина (на вставці) структури мультишару Ag(2,6)/[Ag(2,6)/Fe(0,2)]₇₅/[Ag(2,6)/Fe(1,5)]₂₅/Ag(2,6)/П, отримане методом cross-section [22]

Процеси формування твердих розчинів у композитних матеріалах Fe-Au були проаналізовані у роботі [23] на прикладі серії нанорозмірних кластерів за $c_{\text{Fe}} = 33-79$ ат.%. Структура цих кластерів згідно до результатів мають монокристалічну структуру з середнім розміром, який змінюється при зміні концентрації магнітної компоненти. Максимальний розмір кластерів був отриманий за концентрації атомів Fe, яка становила 65 ат.%. При цьому незалежно від концентрації компонент (позиція 2, на рис. 1.2) кластери за $c_{\text{Fe}} = 65$ і 79 ат.% формують ОЦК ґратку, параметр якої становить $a = 0,339$ та

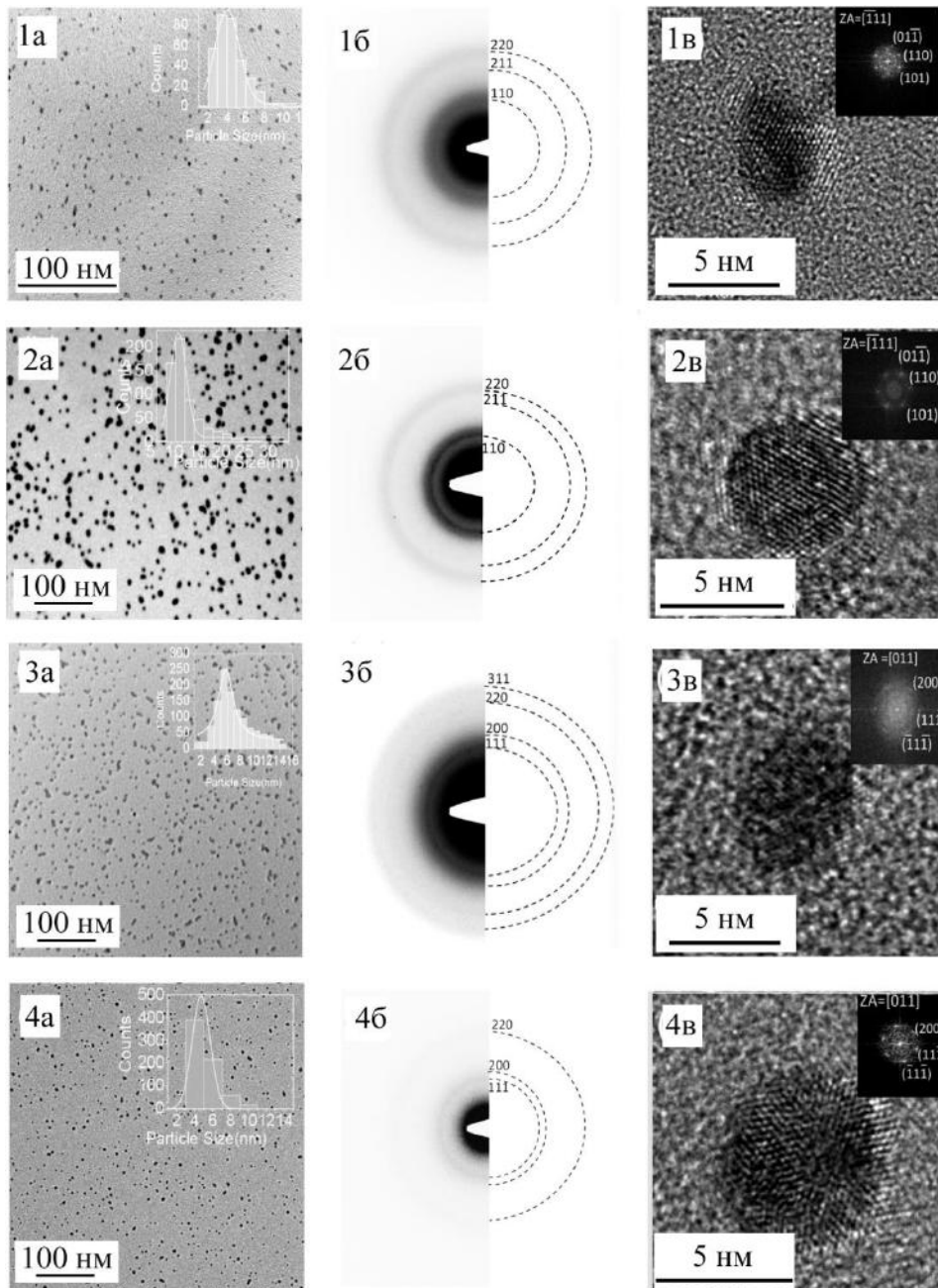


Рисунок 1.2 – Світлопольне зображення структури кластерів Fe у немагнітні матриці (1, 3), дифракційні картини (2) при різних концентраціях атомів Fe у вихідній системі 79 (а), 65 (б), 53 (в) та 33 ат.% (г) [23]

0,330 нм відповідно. Зменшення концентрації атомів Fe до 53 ат.% призводить до фазового переходу та утворення ГЦК ґратки з параметром $a = 0,415$ нм. Формування однофазної структури (ОЦК або ГЦК у залежності від вмісту немагнітної компоненти) свідчить про взаємну розчинність атомів Au і Fe [23].

Також у літературі зустрічаються роботи, в яких описано, що у композитних матеріалах Fe-Au спостерігається формування упорядкованої фази $L1_0$. Це можна реалізувати змінивши або режим термообробки, або температури підклади безросередньо у процесі конденсації [24].

Часто двокомпонентні феромагнітні сплави стають альтернативою застосування феромагнітних металів при формування функціональних елементів електроніки. Двокомпонентні феромагнітні сплави дозволяють забезпечити низьку коерцитивність, високі поля насичення (до 2 Тл), а також характеризуються високою температурною стабільністю. Поміж магнітом'яких сплавів можна виділити сплави Ni-Fe за c_{Fe} до 50 ат.% (пермалоєві сплави). Згідно літературних даних фазовий стан плівок пермалою після осадження – ГЦК- Ni_3Fe , а параметр ґратки змінюється у межах від 0,354 до 0,359 нм у залежності від концентрації компонент та не змінюється після термообробки до 900 К (рис. 1.3а) [25]. Лише за $T_b > 900$ К на електроннограмах з'являються лінії оксидних фаз Fe_3O_4 і Fe_2O_3 .

Дослідження кристалічної структури показали, що плівок пермалою після конденсації мають дрібнодисперсну лабіринтну структуру, яка є типовою для магнітних матеріалів. Величина з середнього розміру зерна не більша за 20 нм та збільшується при зростанні c_{Ni} (рис. 1.3б). Процес термовідпалювання призводить до подальшого зростання кристалітів до (40-50) нм. Це свідчить про той факт, що структурно-фазового стан плівок пермалою не залежить від метода їх одержання.

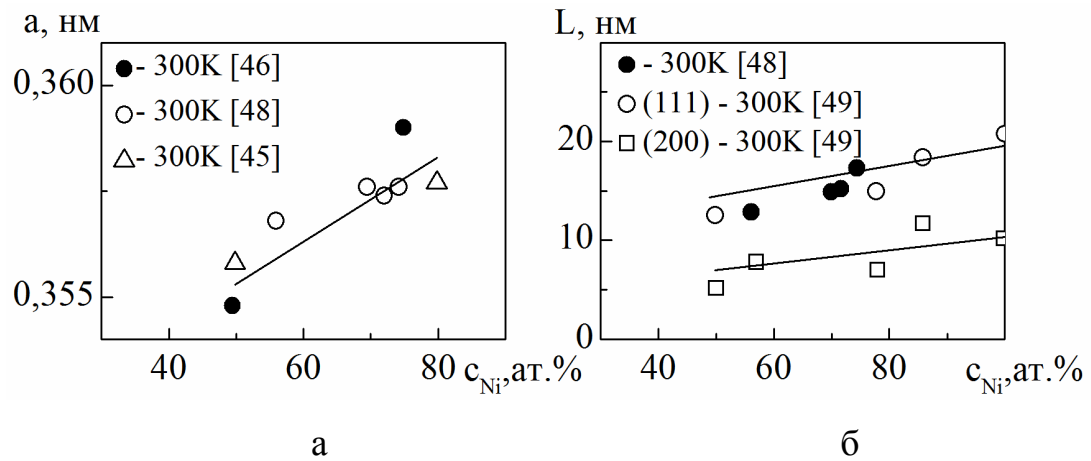


Рисунок 1.3 – Концентраційні залежності параметра решітки (а) та середнього розміру кристалітів (б) тонких плівок сплаву пермалою після конденсації [25]

1.2 Структура композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик

Для формування композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик, як правило, використовуються різні методи, що дозволяють реалізувати одночасне осадження на підкладку металевої та діелектричної компоненти (магнетронне, іонно-променеве, резистивне тощо) [26], а також такі методи як зол-гель та іонна імплантація [27, 28].

На рисунку. 1.4а поданий мікрознімок кристалічної структури, отриманий методом «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії від плівкового зразка загальною товщиною 30 нм, сформованого методом одночасного термічного випарування Co та SiO при вмісті кобальту $x = 83,33\%$ [29]. Зразок складається із наногранул Co, між якими формуються канали з SiO. Причина сегрегації SiO на поверхні гранул Co згідно з [29] полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія SiO менша ніж у Co. Середній розмір зерен магнітної компоненти, які рівномірно розподілені у матриці діелектричного матеріалу, становить близько 6 нм.

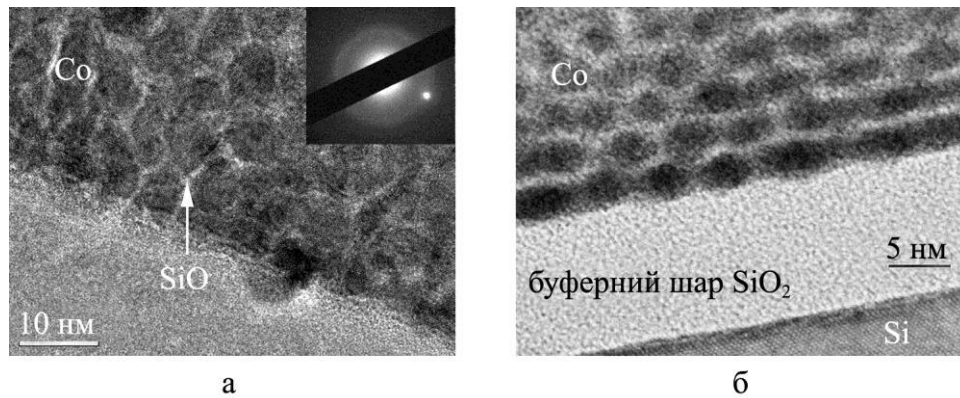


Рисунок 1.4 – Мікроснімки кристалічної структури, отримані методом «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії від плівкового зразка загальною товщиною 30 нм, отриманого методом одночасного термічного випарування Co та SiO при $x(\text{Co}) = 83,33\%$ [29], та багатошарової плівкової структури $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ [30] після конденсації

У роботі [20] була запропонована методика формування композитних матеріалів шляхом конденсації багатошарової структури $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2(10)/\text{Si}$ (у дужках вказана товщина у нм) з ультратонкими шарами. Застосування додаткового буферного шару SiO_2 товщиною 10 нм спричиняє тривимірне зростання гранул Co у вигляді сферичних кластерів. Автори роботи [20] також вважають, що таке зростання магнітного матеріалу на поверхні буферного шару відбувається внаслідок різниці між поверхневими енергіями Co та SiO_2 . Наступний шар аморфного SiO_2 ідеально змочує цей гранульований шар Co, в результаті чого поверхневий шар має форму хвилі. При конденсації наступного шару Co формування кластерів відбувається переважно на заглибленнях шорсткості поверхні. Періодичне повторення нанесення шарів Co та аморфного SiO_2 спричиняє самоорганізоване зростання багатошарової структури (рис. 1.4б) [31]. Середній розмір зерен Co для структури $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2(10)/\text{Si}$ не перевищує 3 нм.

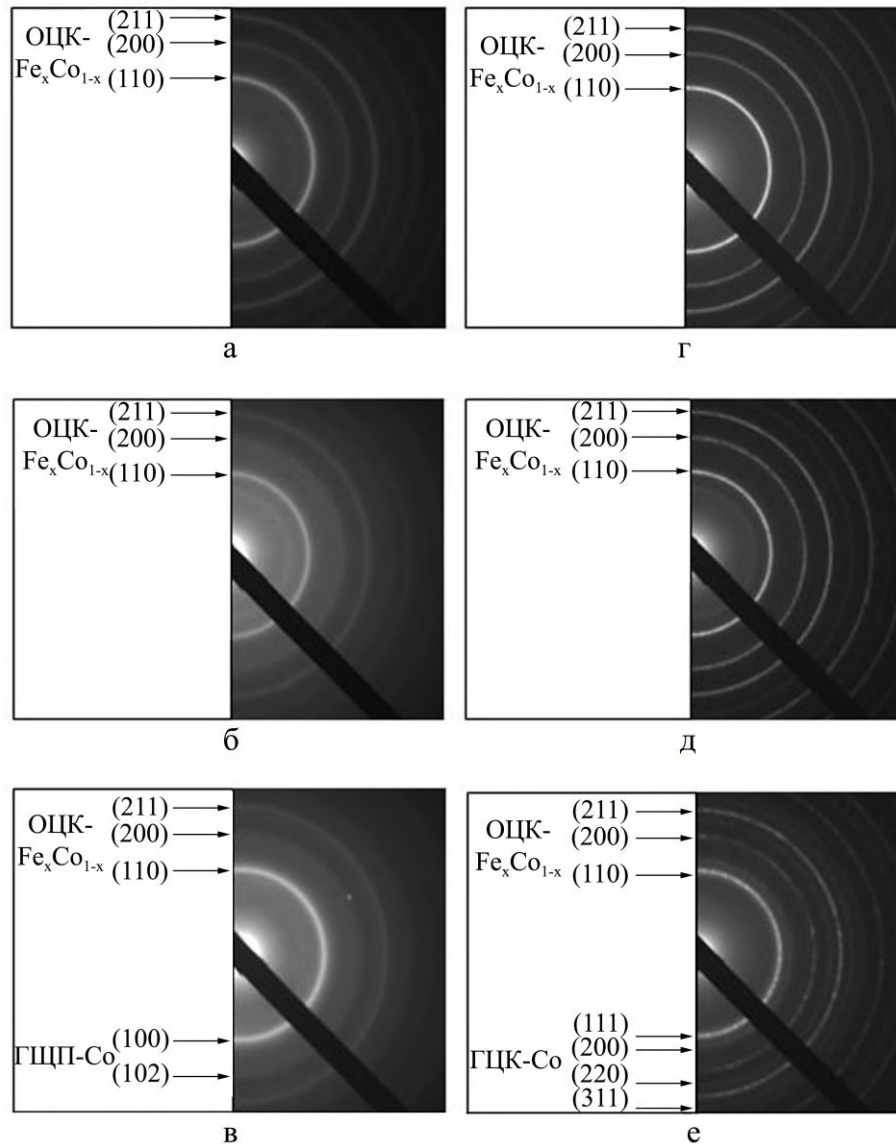


Рисунок 1.5 – Електронограми одношарових плівок $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($d = 50$ нм) після осадження (а, б, в) та термовідпалювання при $T_B = 700$ К (г, д, е) (а, г – $x = 80$; б, д – $x = 50$, в, е – $x = 20$ ат.%) [38]

Важливим для подальшого аналізу магнітних властивостей композитних матеріалів є фазовий стан магнітних компонент. Якщо говорити про Co, то в масивному стані у зразка стабілізується низькотемпературна ГЦП-фаза, а поліморфний перехід ГЦП-Co \rightarrow ГЦК Co відбувається за температур 690-700 К. Однак, як показали результати робіт [32-34], у наночастинках Co, залежно від їх розміру у свіжосконденсованому стані, можуть стабілізуватися тільки ГЦП-фаза (у гранулах, розмір яких перевищує 40 нм), одночасно

ГЦП- і ГЦК-фази (якщо розмір гранул змінюється в межах від 20 до 40 нм) і тільки ГЦК-фаза (для гранул з середнім розміром не більшим за 20 нм). При цьому необхідно враховувати, що впровадження Со у діелектричну матрицю може змінити діапазони розмірів наногранул, при яких стабілізуються ГЦП- і ГЦК-фази [35-37].

Результати дослідження [38] кристалічної структури та фазового стану свіжосконденсованих та термооброблених при $T_b = 700$ К плівок феромагнітних сплавів Fe-Co за різних концентрацій магнітної компоненти подані на рисунку 1.5. Згідно з даними електронно-мікроскопічних та електроннографічних досліджень як для свіжосконденсованих (рис. 1.5 а, б), так і відпалених за температури 700 К (рис. 1.5 г, д), одношарових зразків товщиною $d = 10-80$ та $x > 30$ ат.% їх фазовий склад відповідає ОЦК Fe_xCo_{1-x} з параметром ґратки $a = 0,292-0,293$ нм. Для свіжосконденсованих плівок з $x < 30$ ат.% на електроннограмах фіксуються лінії, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин ОЦК та ГЦП ґраток (рис. 1.5 в). Їх фазовий стан представляє собою комбінацію твердого розчину ОЦК- Fe_xCo_{1-x} та ГЦП-Co. Параметр решітки твердого розчину дорівнює $a_{т.р.} = 0,291-0,294$ нм, а фаза ГЦП-Co має наступні параметри: $a = 0,250-0,253$ нм і $c = 0,410-0,413$ нм. У процесі відпалювання при $T_b = 700$ К, на електроннограмах з'являються лінії, що належать ГЦК-фазі. Таким чином, сплави на основі Fe і Со у тонкоплівковому стані після термообробки залишаються двофазними. На електроннограмах фіксуються лінії від ОЦК- Fe_xCo_{1-x} та ГЦК-Co. Щодо фіксації ГЦК-Co нижче температури поліморфного переходу в масивному Со ($T_0 = 690-700$ К), то автори [38] окреслюють дві можливі причини: високотемпературна фаза Со стабілізується як метастабільна або рефлекси від ГЦК-Co відповідають відбиттям від сукупності дефектів пакування в ГЦП-Co, яка має ГЦК структуру.

Рисунок 1.6 ілюструє типовий мікрознімок кристалічної структури та рентгенограму від плівкового зразка загальною товщиною 300 нм на основі феромагнітного сплаву $Fe_{65}Co_{35}$ та діелектричної матриці SiO_2 (концентрація

магнітної компоненти $x = 60$ об.%) [39]. На рентгенограмі фіксується ОЦК-фаза, що відповідає сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$, а діелектрична складова знаходиться в аморфному стані. Середній розмір зерен магнітної компоненти становить 6,2 нм, а ширина діелектричних каналів – 1 нм. Для системи на основі феромагнітного сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ та діелектричної матриці SiO_2 при феромагнітного сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ та діелектричної матриці SiO_2 (концентрація магнітної компоненти $x = 60$ об.%) [39]. На рентгенограмі фіксується ОЦК-фаза, що відповідає сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$, а діелектрична складова знаходиться в аморфному стані. Середній розмір зерен магнітної компоненти становить 6,2 нм, а ширина діелектричних каналів – 1 нм. Для системи на основі феромагнітного сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ та діелектричної матриці SiO_2 при $c(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}) = 30,5$ об.% на електроннограмах також фіксується лише ОЦК-фаза, що відповідає гранулам FeCo , середній розмір яких становить 3,3 нм [13]. Процес термовідпалювання до 573 К призводить до монотонного зростання їх розмірів у 1,5 рази (рис. 1.7).

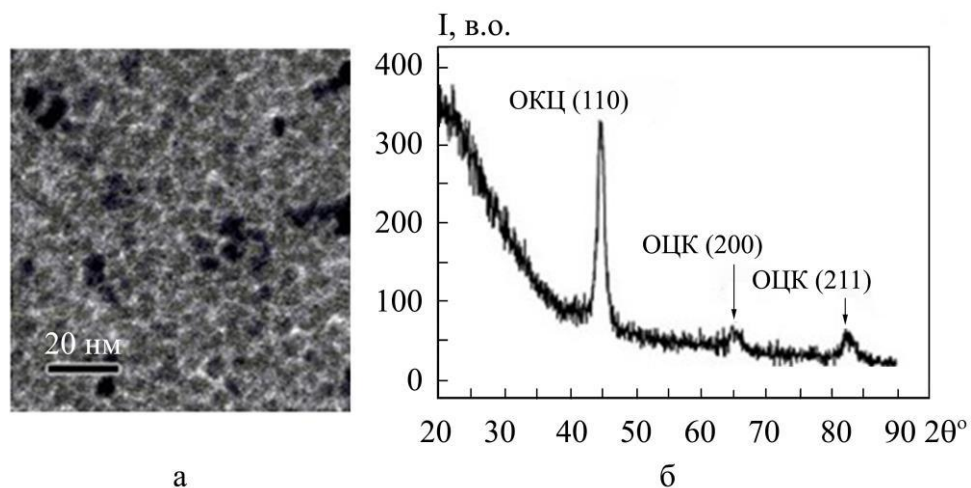


Рисунок 1.6 – Мікрознімок кристалічної структури (а) та рентгенограма (б) від плівкового зразка на основі феромагнітного сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ та діелектричної матриці SiO_2 . Концентрація магнітної компоненти у зразку становить $x = 60$ %, загальна товщина зразка 300 нм [40]

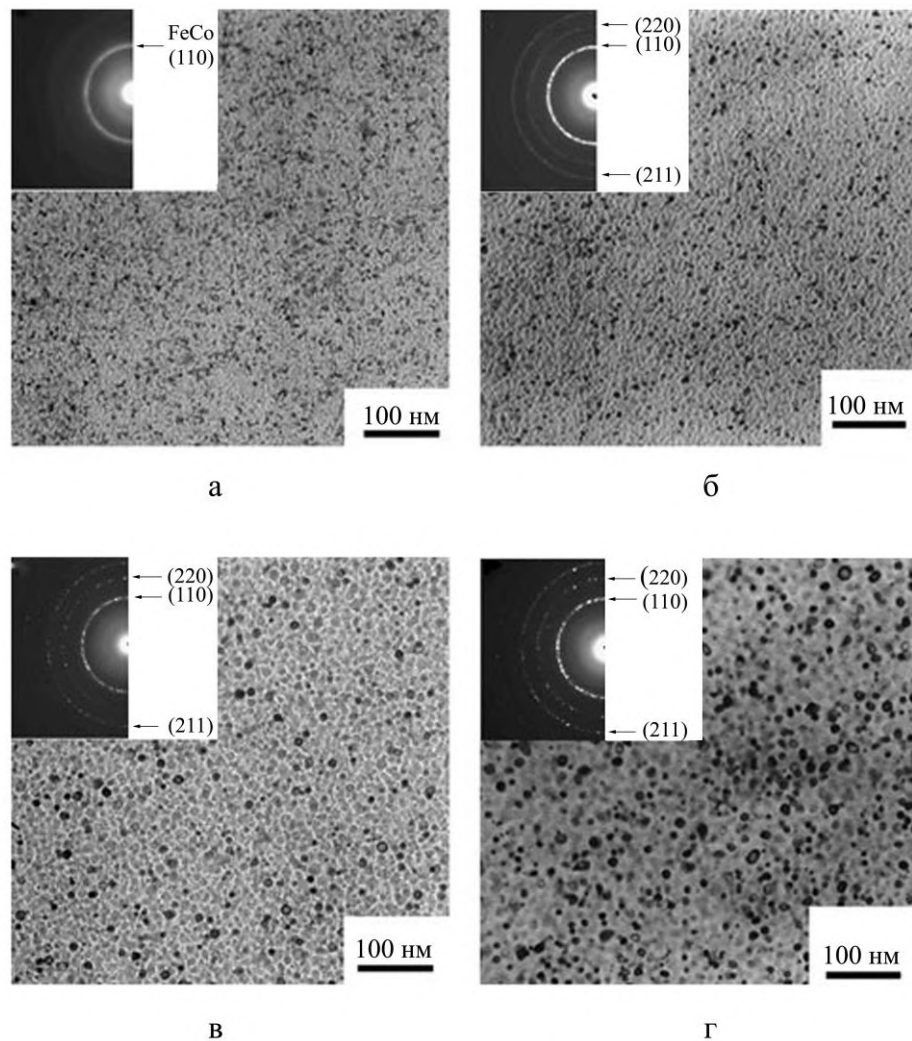


Рисунок 1.7 – Мікрознімки кристалічної структури та дифракційні картини (на вставках) від плівкового зразка на основі феромагнітного сплаву $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ та діелектричної матриці SiO_2 при концентрації магнітної компоненти $x = 30,5\%$ після конденсації (а) та відпалювання до 373 (б), 473 (в) та 573 К (г) [41]

1.3 Формування упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену

Дослідження фізичних властивостей упорядкованих масивів наночастинок (УМНЧ) або нанорозмірного мультишарового графену (МШГ) передбачає процес формування суцільних плівок даних матеріалів на різних типах підкладок відносно великої площі (рис. 1.8). Даний тип композитних

матеріалів є перспективним при формуванні функціональних елементів сенсорів неелектричних величин. Для формування суцільних шарів використовуються різноманітні методики: розпилення спреєм, спінін-коатинг, занурення, Ленгмюра – Блоджетт та ін.

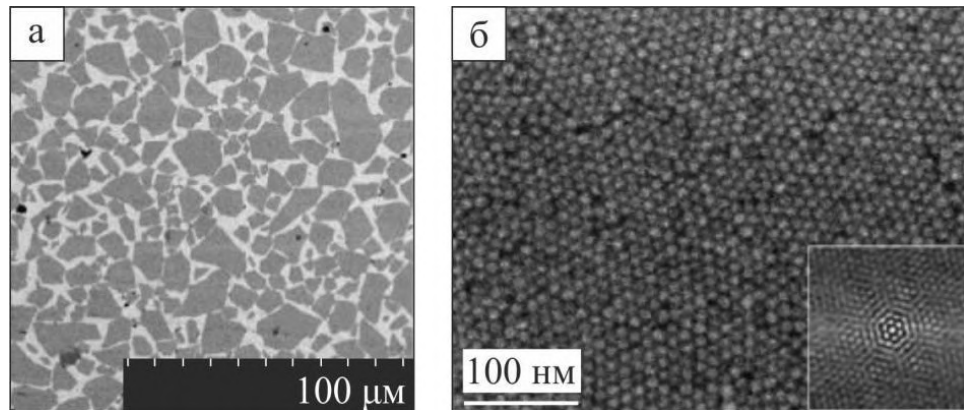


Рисунок 1.8 – Мікроснімки поверхні шару нанорозмірного графену (а) та масиву із наночастинок (б), що були отримані з використанням методу Ленгмюра – Блоджетт [42, 43]

Комбінуючі зазначені вище методи, можна формувати мультишари з композиційни матеріалів різних типів у довільній послідовності. При цьому має концентрація вихідного матеріалу у розчиннику. У першу чергу це стосується методів спінін-коатингу та занурення. При використанні цих методів на поверхні підкладки практично неможливо сформувати суцільний шар матеріалу за низьких концентрацій. У випадку методу Ленгмюра – Блоджетт відносно мале значення концентрація матеріалу компенсується концентрацією матеріалу, що наноситься на поверхню поділу вода/повітря. У роботі [44] було досліджено особливості процесу розподілу НЧ оксидів заліза, що наносилися методом спінін-коатингу на підкладках з Si/SiO₂ [56]. Автори роботи [45] вивчили як впливая надлишкова концентрація сурфактанту на формування упорядкованого, рівномірно розподіленого масу наночастинок FePt отриманих методом занурення на підкладки з Si/SiO₂.

Методи синтезу наночастинок, що відомі на сьогоднішній день, дозволяють отримати масиви НЧ з відносно високою їх концентрацією у розчині. У випадку мультишарового графену, розчини, що використовуються при їх формуванні мають зазвичай концентрацію порядку 1 мг/мл. Це власне і є причиною застосування методу Ленгмюра – Блоджетт при одержання суцільних шарів МШГ. У роботі [46] суцільні шари МШГ було сформовано шляхом використанням вищезазначеної технології. Альтернативним варіантом є технологія формування шарів МШГ на основі оксиду графену, який відновлюється, для того щоб видалити оксидні групи. Даний метод був використаний у парці [47]. Зазначимо, що матеріали, сформовані з використанням даного методу, характеризуються високою дефектністю. Останнє є важливо при формуванні чутливих елементів функціональної електроніки. Так, наприклад, на чутливість сенсорів газу, сформованих на основі МШГ, впливає густина дефектів у його площині [48].

Також при формуванні чутливих елементів сенсорів неелектричних величин часто використовують такі методи як термічне осадження у вакуумі, хімічна модифікація для формування композитних матеріалів на основі МШГ та НЧ. У процесі термічного осадження у наслідок особливостей процесів змочування на поверхні графену утворюються металеві кластери [49]. Їх розмір буде залежати від кількості матеріалу, що наноситься та температури підкладки. У той же час, формування композитних матеріалів шляхом використання методу хімічної функціоналізації графену (графен оксиду) дозволяє отримати декорований графен вже безпосередньо у розчинах. Це дозволяє розширити область застосування таких структур. Використання описаних вище методів дозволяє отримати композитні матеріали на основі МШГ і НЧ, забезпечуючи при цьому необхідну взаємодію на електронному рівні.

У роботі [50] було сформовано нанокompозитний матеріал Графен/НЧ Fe_3O_4 . Даний матеріал може знайти практичне використання при очистці від органічних забрудників води (рисунок 1.9). У роботі [51] показано наскільки

ефективним може бути використання такого композу при застосуванні для магніто-резонансної томографії, або при поглинанні мікрохвильового випромінювання.

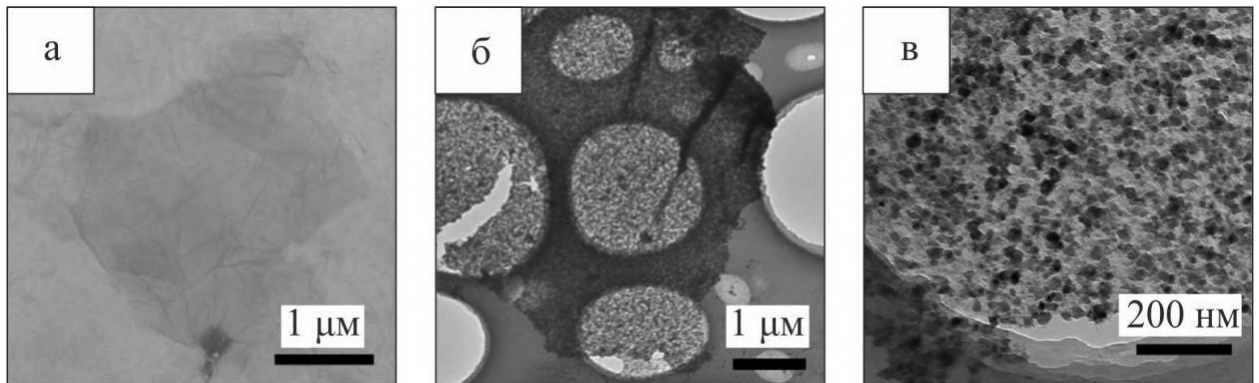


Рисунок 1.9 – Світлопольне зображення, отриманого методом ПЕМ, композитного матеріалу на основі графену та наночастино Fe_3O_4 [50]

Принцип роботи датчика на основі композитних матеріалів Графен/НЧ Au, що може бути використаний для детектування біологічних молекул описаний у роботі [52]. Композитні матеріали на основі графену та наночастинок можуть бути використані при формуванні функціональних елементів сенсорів газу H_2 [53].

1.4 Особливості магніторезистивних властей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Досить часто у якості магнітної компоненти при формуванні композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал використовується Fe або сплави на його основі ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$). Тому перш за все розглянемо якими особливостями магніторезистивних властивостей характеризуються одношарові плівки Fe та сплави на його основі ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$).

У роботах [54, 55] був проведений дослідження магніторезистивних властивостей плівок Fe товщиною $d = 10\text{-}60$ нм у свіжо сконденсованому

стані та в процесі термообробки у температурному інтервалі $T_b = 300-900$ К. Дослідження магнітоопору проводилися у 3-х геометріях: поздовжньої, поперечної та перпендикулярній. Було показано, що незалежно від товщини тонкоплівкові зразки Fe проявляють анізотропний характер магнітоопору. При цьому магніторезистивний ефект є від'ємним у поздовжній геометрії вимірювання та додатнім – у поперечній та перпендикулярній геометрії вимірювання. У магнітонеупорядкованих плівках Fe, магнітоопір відображає магнітний внесок у розсіюванні електронів провідності, який залежить від величини і орієнтації спонтанної намагніченості. Відповідно до цього у магнітоопорі можна виділити дві складові. Для однорідних феромагнетиків практичне значення має тільки та складова, яка пов'язана з орієнтацією намагніченості. У магнітному полі, яке викликає обертання намагніченості, зміна електричного опору зразка відбувається саме за рахунок анізотропного магнітоопору. Також у роботах [54, 55] було показано, що анізотропія польових залежностей магнітоопору зберігається і в процесі високотемпературної термообробки до 900 К. Процес термовідпалювання за температури $T_b = 700$ К спричиняє незначне зростання величини магнітоопору, в той час як процес термовідпалювання за температури $T_b = 900$ К – зменшення величини МО.

Серед сплавів на основі Fe слід виділити так звані пермалоєві сплави Fe_xNi_{1-x} з концентрацією атомів Fe $c_{Fe} \leq 50$ ат.%. Автори робіт [56-62] провели дослідження магніторезистивних властивостей пермалоєвих сплавів при зміні товщини від 15 до 600 нм. При цьому аторами при формуванні пермалоєвих сплавів були використані різні методи: електроосадження, магнетронне розпилення тощо. Дослідження були спрямовані на отримання концентраційних, температурних і розмірних залежностей амплітуди магніторезистивного ефекту, з урахуванням температури вимірювання й матеріалу підкладки. Було показано, що для одношарових плівок пермалоєвих сплавів Fe_xNi_{1-x} , амплітуда магніторезистивного ефекту при вимірюванні за кімнатної температури становить від 0,1 до 5% [57, 58].

Середнє є значення величини магнітоопору за кімнатної температури набуває значення 3%. Зниження температури вимірювання до 77 К спричиняє збільшення величини магнітоопору у 2,5 рази [58], а при 4,2 К – до 3-3,5 разів [58].

Також як і одношарові плівки Fe, одношарові плівки пермалоєвих сплавів проявляють анізотропний магніторезистивний ефект. Причина виникнення анізотропного магнітоопору у феромагнітних металах пов'язана із процесами *s-d* розсіювання шляхом спіно-орбітальної взаємодії електронів провідності [58, 63]. У даному випадку опір плівкового зразка буде залежати від взаємної орієнтації вектора намагніченості та вектора густини електричного струму. Для плівок пермалоєвих сплавів максимальне значення анізотропного магнітоопору (5%) було отримано для зразка товщиною $d = 250$ нм при концентрації атомів Fe у сплаві $c_{Fe} = 10$ ат.%. Зменшення товщини плівок пермалоєвих сплавів за сталої концентрації компонент спричиняє падіння величини анізотропного магнітоопору [64]. Середня величина АМО для плівок пермалоєвих сплавів Fe_xNi_{1-x} з концентрацією атомів Fe $c_{Fe} \leq 50$ ат.% досягає 3-4% при вимірюванні за кімнатній температури.

Перейдемо безпосередньо до розгляду результатів дослідження магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, до складу який Fe або сплави на його основі (Fe_xNi_{1-x}). Проаналізувавши результати досліджень не тільки магніторезистивних, а й електрофізичних властивості композитних матеріалів на основі Fe та немагнітних металів, які були отримані наступними методами: одночасна конденсація у вакуумі [65-68], пошарова конденсація з наступним термовіпалювання [20, 69-72], то слід зазначити, такі композитні матеріали вивчені достатньо добре. Показано, що в композитних матеріалах на основі Fe та Au(Ag) спостерігається ефект гігантського магнітоопору [73, 74]. Такий висновок був зроблений на основі аналізу характеру польових залежностей магнітоопору для поздовжньої та поперечної геометрій

вимірювання. Було показано, що зазначені польові залежності мають ізотропний не залежно від температури вимірювання (рис. 1.10).

У роботах [64-66, 20, 70] зазначалося, що амплітуда ефекту ГМО залежить як від концентрації компонент композиційного матеріалу, так і від температур вимірювання та відпалювання. Як видно з рисунку 1.10, для мультишару $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(0,2)]_{75}$ характерним є збільшення амплітуди магнітоопору з 5,55 до 26% при зменшенні температури вимірювання з 290 до 4,2 К. Таке суттєве зростання амплітуди МО автори [20] пов'язують із зростання ефективності так званого спінозалежного розсіювання електронів, яке й спричиняє появу ГМО ефекту. Аналогічні результати описані у роботі [64] для композитних матеріалів $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$, сформованих з використанням методу одночасної конденсації. Автори [64] показали, що для композитного матеріалу $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$ за $c_{\text{Fe}} = 20$ ат.% величина ефекту гігантського магнітоопору становить 6,59 % за кімнатної температури і зростає до 27,9% за температури вимірювання 4,2 К.

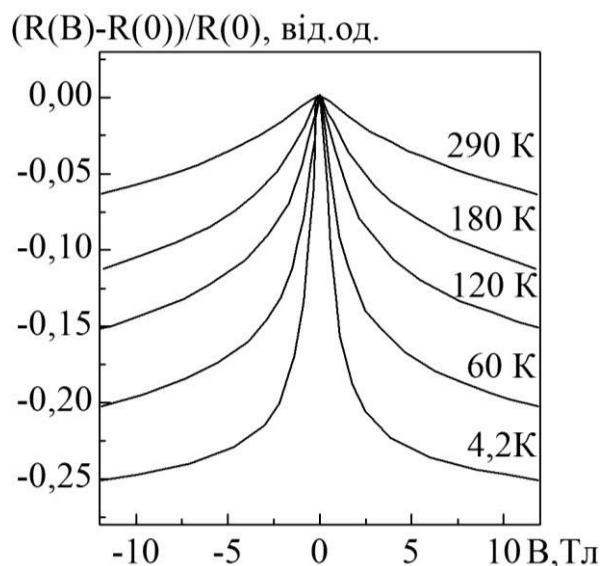


Рисунок 1.10 – Залежність величини магнітоопору від прикладеного зовнішнього магнітного поля, для структури періодичного типу $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(0,2)]_{75}$, виміряні у поздовжній та поперечній геометріях за різних температури. Адаптовано із роботи [20]

Виходячи з даних результатів, можна зробити висновок, що ефекту гігантського магнітоопору може бути отриманих для композитних матеріалів, які отримані як методом одночасної, так і пошарової конденсації, тобто метод формування зразків суттєво не впливає на характер і величину магніторезистивних ефектів у композитних матеріалах на основі Fe та Ag(Au).

У порівнянні з температурними і розмірними ефектами, концентраційні ефекти, значно сильніше впливають на магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал. Приклади концентраційних залежностей МО для композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал наведені на рисунку 1.11. Аналізуючи дані, наведені на рисунку 1.11, слід зазначити, що концентраційні залежності композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та (Fe+Au)/П за температури вимірювання характеризуються наявністю максимумів відповідно за концентрації магнітної компоненти $c_{\text{Fe}} = 17$ і 15 ат.% (рис. 1.11а). Величина магніторезистивного ефекту становить 30,3% для композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та 22,5% композитних матеріалів (Fe+Au)/П. При дослідженні магніторезистивних властивостей зазначених композитних матеріалів за кімнатної температури концентраційні залежності M_o не змінюють свій характер. Відбувається лише зміщення максимуму на залежності $M_o(c_{\text{Fe}})$ у бік більших концентрацій заліза [66, 67]. Так, максимум ($M_o = 5\%$) на залежності $M_o(c_{\text{Fe}})$ композитних матеріалів (Fe+Ag)/П, отриманих методом одночасного магнетронного розпилення, фіксується за $c_{\text{Fe}} = 32$ ат.% (рис. 1.11б), а для композитних матеріалів, отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії максимум ($M_o = 2,75\%$) на залежності $M_o(c_{\text{Fe}})$ - за $c_{\text{Fe}} = 33,5$ ат.% (рис. 1.11в).

Оскільки, композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, знайшли широке практичне застосування у різних галузях електроніки, а тко при формуванні чутливих елементів сенсрів неелектричних величин [73-76], то до стабільності магнітних характеристик таких матеріалів висуваються наступні вимоги: стабільність роботи у часі та

під впливом температури, механічних напружень тощо. Слід зазначити, що при формуванні компонентів мікро- і наноелектроніки значна увага приділяється саме реалізації високої термічної стабільності робочих характеристик. Саме тому, постійно ведуться пошуки нових композиційних матеріалів, що характеризуються стабільними магніторезистивними властивостями в широкому температурному діапазоні.

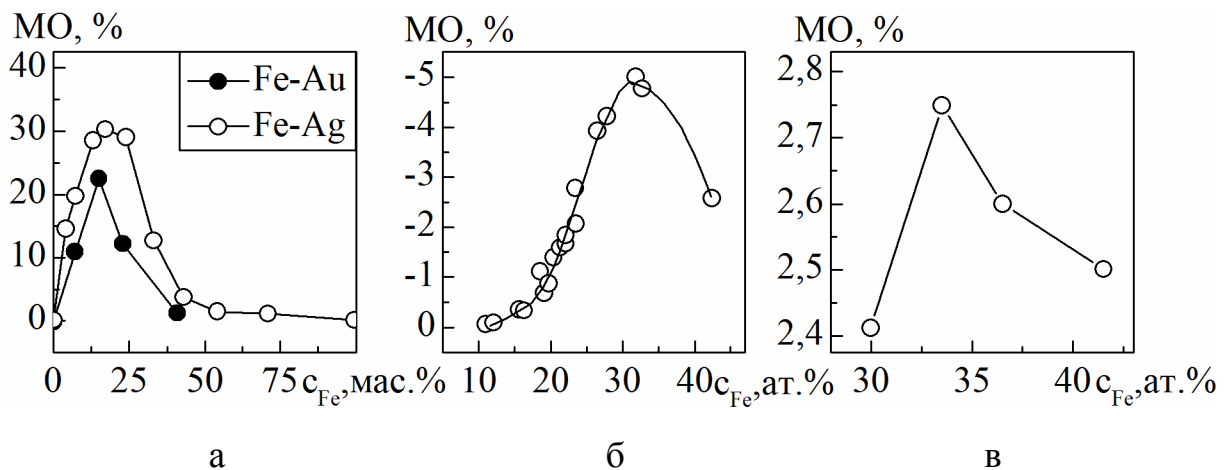


Рисунок 1.11 – Залежність амплітуди магніторезистивного ефекту від концентрації атомів феромагнітного матеріала для композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та (Fe+Au)/П за температур вимірювання $T_B = 4,2$ (а) [64] та 300 К [65] (б) та (в) [66] (в). Адаптовано із робіт [64-66]

У випадку композиційних матеріалів композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та (Fe+Au)/П до покращення магніторезистивних властивостей за різних температур вимірювання призводить лише низькотемпературне відпалювання до 500 К (див. рис. 1.12). У температурному інтервалі $T_B = 500-750$ К спостерігається погіршення магніторезистивних властивостей (амплітуда ефекту падає до 1%), що пов'язано з змінами, які відбуваються у структурно-фазовому стані композитних матеріалів, та спричиняють зміну їх доменної структури.

Дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, сформованих на основі

пермалоевого сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та благородного металу Ag, присвячена робота [78]. Композитні матеріали у даній роботі формувалися методом одночасного електронно-променевого осадження. Концентрації магнітної компоненти змінювалася у межах від 5 до 95 ваг.%. Як видно з рисунку 1.10, для даного композиційного матеріалу, як і у випадку композиційних матеріалів на основі Fe, концентраційні залежності величини магнітоопору характеризуються наявністю максимуму. За кімнатної температури максимальне значення МО у 6% фіксується при концентрації магнітної компоненти у 21 ваг.%. При зменшенні температури вимірювання до 77 К, відбувається зміщення даного максимуму у бік з меншими концентраціям. Величина максимального МО зростає до 13 %. Зауважемо, що амплітуда магніторезистивного ефекту, отримана авторами роботи [77], більша у порівнянні з даними, наведеними для аналогічних композитних матеріалів у роботах [78, 79]. Відміною робіт [78, 79] є вибір методу формування композитних матеріалів. У даному випадку був використаний метод резистивного випарування. У процесі термообробки до 600 К відбувається незначне збільшення амплітуди магніторезистивного ефекту для заданого діапазону концентрацій. Таким чином, можна зробити висновок, що композиційні матеріали типу феромагнітний метал-немагнітний метал сформовані на основі пермалоевого сплаву більш температурностабільними ніж композиційні матеріали сформовані на основі Fe.

Вплив часу термообробки за температури 680 К на на магніторезистивні властивості системи $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(2 \text{ нм})/\text{Ag}(4 \text{ нм})]_{20}/\text{П}$, що була сформована методом пошарового магнетронного розпилення, був досліджений у роботі [80]. Як матеріал підкладки у даній роботі були використані пластини монокристалічного кремнію Si(100), а зальна товщина системи була 300 нм. Система $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(2 \text{ нм})/\text{Ag}(4 \text{ нм})]_{20}/\text{П}$ проявляє незначну амплітуду магніторезистивного ефекту, лише 0,15 %. Процес витримки за 680 К протягом 2 год. спричиняє зростання її величини до 0,8 %. Збільшення часу

витримки за 680 К до 3 год. негативно впливає на амплітуду магніторезистивного ефекту. Вона зменшується до 0,4%.

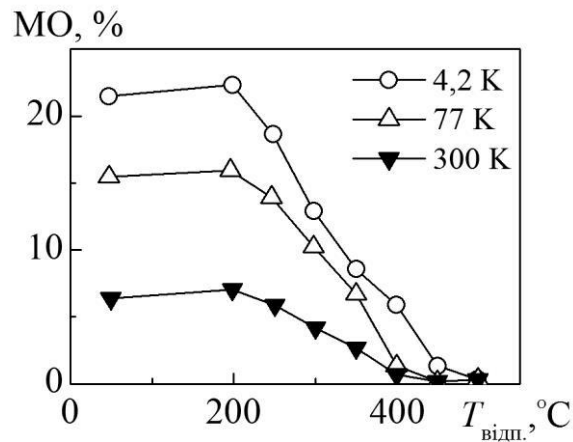


Рисунок 1.12 – Температурна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту для композитних матеріалів (Fe+Ag)/П при $c_{\text{Fe}} = 20$ ат.%. Адаптовано із роботи [64]

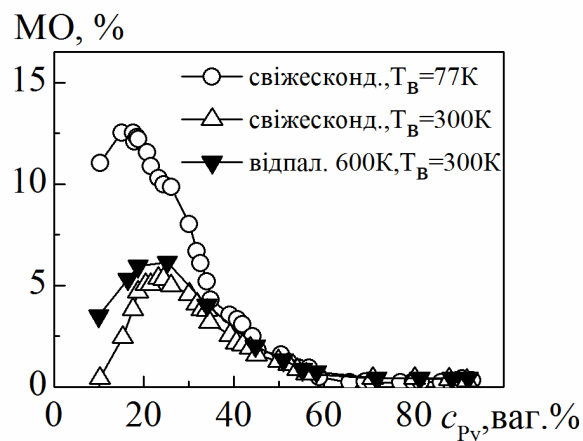


Рисунок 1.13 – Концентраційна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту для композитних матеріалів (Pv+Ag)/П. Адаптовано із роботи [77]

Отже, на основі аналізу сучасних літературних джерел, присвячених дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, зробити наступний висновок: для формування термостабільних функціональних компонентів електроніки та сенсорної техніки, сформованих на основі Fe або сплавів на його основі ($\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$), слід обирати композиційні матеріали, до складу яких входять пермалоеві сплави $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ у поєднанні з благородними металами.

1.5 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик

Перспективним напрямом у розвитку фізики приладів, елементів і систем є дослідження тунельних структур метал-діелектрик, що пов'язано з широкими можливостями їх практичного використання. Характерною особливістю магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик є наявність тунельної спін-залежної провідності, яка призводить до появи ефекту тунельного магнітоопору (ТМО) [81]. До таких структур належать і композити на основі наночастинок Co або сплавів Fe_xCo_{1-x} у діелектричних матрицях SiO_2 , SiO або Al_2O_3 . Ефект ТМО в подібних системах досягає декількох відсотків за кімнатної температури в магнітних полях близько 1 Тл [82-83, 29].

На рисунку 1.14 подані польові залежності магнітоопору для композитних матеріалів, отриманих методами пошарової (вихідна структура $[Co(0,7)/SiO_2(3)]_{10}/SiO_2/Si$) [30] та одночасної конденсації ($c_{Co} = 50$ ат.%, $d = 30$ нм, наші дані). Із наведених графіків $MO(B)$, вимірювання яких проводилося за температур 25, 100 та 300 К, слідує, що магнітоопір як при пошаровій, так і одночасній конденсації має ізотропний характер.

У даному випадку композитні матеріали, що складаються з феромагнітних наночастинок, упродовженних у діелектричну матрицю, можна розглядати як систему, що містить велику кількість нанорозмірних тунельних переходів [81]. Оскільки величина тунельної провідності визначається розподілом за розмірами металевих частинок та шириною діелектричних каналів, то і величина магнітоопору, зумовленого спін-залежним тунелюванням електронів крізь діелектричні канали, буде залежати від розміру магнітних частинок та їх розподілу в об'ємі діелектричної матриці. При цьому необхідно враховувати, що залежно від стану магнітних наночастинок (суперпарамагнітного, однодоменного чи багатодоменного

ферромагнітного) при прикладанні зовнішнього магнітного поля вони можуть проявляти різні магнітні властивості, по-різному впливаючи на процеси спінозалежного розсіювання.

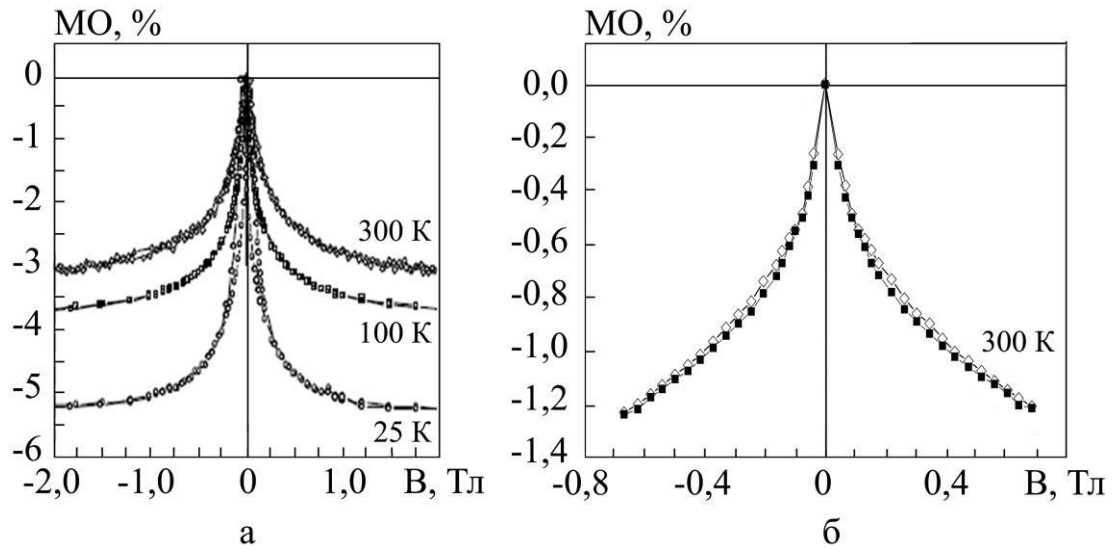


Рисунок 1.14 – Польові залежності магнітоопору для багат шарової плівкової структури $[\text{Co}(0,7)\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (температура вимірювання 25, 100 та 300 К) [30] (а) та для композиту на основі Co і SiO_2 , отриманого нами методом одночасної конденсації ($c_{\text{Co}} = 50$ ат.%, $d = 30$ нм, температура вимірювання 300 К) (б)

Теоретичні й експериментальні дослідження явища [84-87] гігантського магнітоопору у металевих композитах показали, що наявність багатодомених ферромагнітних наночастинок відіграє негативну роль у його реалізації, тоді як суперпарамагнітні наночастинок – ключову [84]. При цьому автори робіт [85] встановили, що немає певної монотонної залежності між розмірами наночастинок та величиною ефекту. Для кожної конкретної системи, в якій реалізується ГМО, максимальне значення ефекту фіксується при певному середньому розмірі магнітних наночастинок за даної температури обробки. Це наводить на думку, що саме ододоменні наночастинок, а не суперпарамагнітні, дають основний внесок у реалізацію магніторезистивного ефекту. Оскільки природа ТМО ефекту пов'язана зі

спін-залежним тунелюванням електронів, тобто перенос заряду у плівці може бути реалізований за рахунок тунелювання електронів між зернами у випадку, коли концентрація магнітної компоненти нижче порогу перколяції, а відтак їх розмір і магнітний стан також необхідно враховувати. Так, автори роботи [86] запропонували феноменологічну теоретичну модель, що описує гігантський тунельний магнітоопір у нанорозмірних структурах метал-діелектрик. Дана модель враховує вплив типу діелектричної матриці на процеси спінової поляризації феромагнітних наночастинок і, як результат, на тунельний магніторезистивний ефект. Також у роботі [86] була здійснена спроба враховувати внесок однодомених наночастинок відносно до суперпарамагнітних у величину тунельного магнітоопору композитів метал-діелектрик. Порівняльний аналіз [87] розрахункових та експериментальних даних для системи на основі Fe та Al_2O_3 і $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ та SiO_2 показав, що задовільне узгодження запропонованої моделі з експериментом спостерігається лише у випадку, коли однодоменні феромагнітні наночастинок відіграють ключову роль у реалізації ефекту ТМО.

Вплив концентрації компонент (т. зв. концентраційний ефект) на магніторезистивні властивості композитних матеріалів, що розглядаються у даній роботі, також пов'язаний зі зміною середнього розміру магнітних гранул при зміні композиційного складу системи. Як видно із рисунку 1.15, залежність $\text{MO}(x)$ як плівкових металевих композитів [90], так і гранульованих сплавів [65] характеризується наявністю чітко вираженого максимуму [89], що свідчить про реалізацію необхідних умов для тунелювання носіїв заряду.

Рисунок 1.16 ілюструє вплив процесу температурного відпалювання до 700 К на величину магнітоопору та питомого опору для композиту на основі $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ та SiO_2 при різній концентрації магнітного матеріалу x [90].

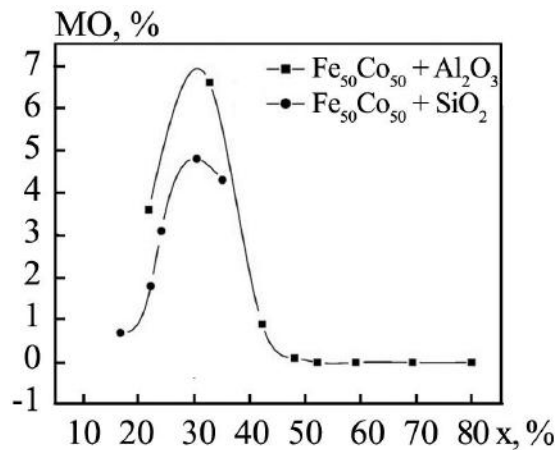


Рисунок 1.15 – Концентраційна залежність величини магнітоопору для плівкових композитів $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{П}$ та $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}+\text{SiO}_2)/\text{П}$. Адаптовано з роботи [87]

Показано, що при збільшенні температури відпалювання МО для зразків з меншим вмістом $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ досягає максимуму за вищих температур, тоді як для зразків із більшими значеннями об'ємної долі магнітної компоненти МО досягає максимальних значень за нижчих температур. Згідно з [86, 87] така поведінка магнітоопору може бути пояснена саме тим, що однодоменні феромагнітні гранули відіграють ключову роль у величині магніторезистивного ефекту.

Цікавість до композитів феромагнетик-діелектрик також зумовлена можливістю реалізації в них у вузькій області концентрацій поблизу порогу перколяції як від'ємного, так і додатнього ізотропного магнітоопору [41, 92].

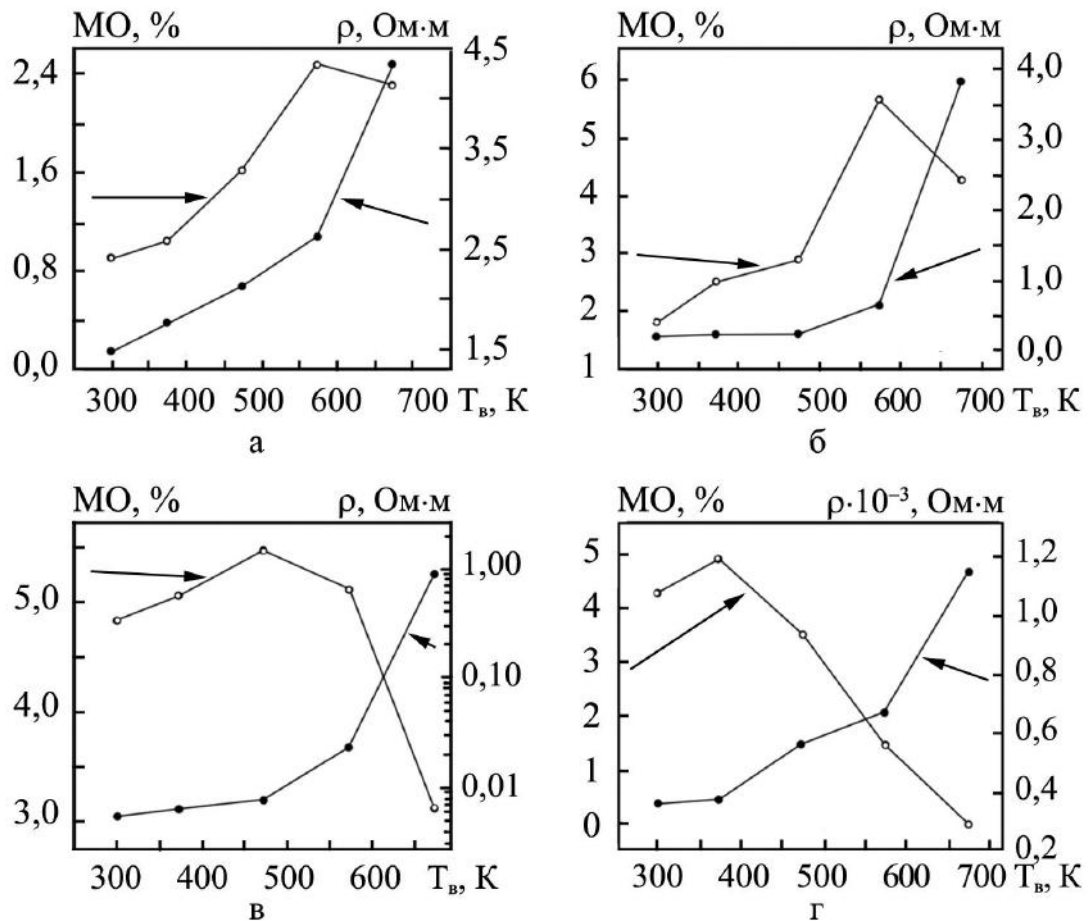


Рисунок 1.16 – Залежності магнітоопору та питомого опору за відсутності магнітного поля від температури відпалювання для композитних плівок на основі Fe₅₀Co₅₀ та SiO₂ при концентрації магнітного матеріалу $x = 17$ (а), 24 (б), 30 (в) та 39 об.% (г). Адаптовано з роботи [41]

Як видно з рис. 1.17, на польових залежностях магнітоопору спостерігаються два максимуми у магнітному полі до 0,1 Тл. При цьому дані максимуми спостерігаються як при зменшенні температури вимірювання до 77 К, так і після термообробки зразків. Можливою причиною прояву даних максимумів є той факт, що структура тонкоплівкових композитних матеріалів поблизу порогу перколяції характеризується наявністю як окремих ізольованих наногранул, так і феромагнітних кластерів, що утворилися внаслідок їх об'єднання. За рахунок того, що гранули і кластери характеризуються різними значеннями енергії магнітної анізотропії, а також внаслідок сильної диполь-дипольної взаємодії між ними відбувається збільшення локального

розупорядкування магнітних моментів в області слабких полів, що й призводить до появи максимумів.

На рисунку 1.18 подані схеми протікання тунельного струму для різних значень індукції зовнішнього магнітного поля за умови сильного, слабого та нульового магнітного поля, що дозволяють зрозуміти механізм виникнення додатнього ізотропного магнітоопору у композитах феромагнетик-діелектрик. У випадку сильного поля магнітні моменти магнітних гранул та кластерів орієнтовані паралельно один одному (кластер А та гранули В, Д на рис. 1.18 а), що створює сприятливі умови для тунелювання носіїв заряду, оскільки згідно з [93] ймовірність тунелювання електронів між двома сусідніми магнітними гранулами буде максимальною при орієнтації магнітних моментів гранул в одному напрямку. Електричний опір такої системи буде мінімальним.

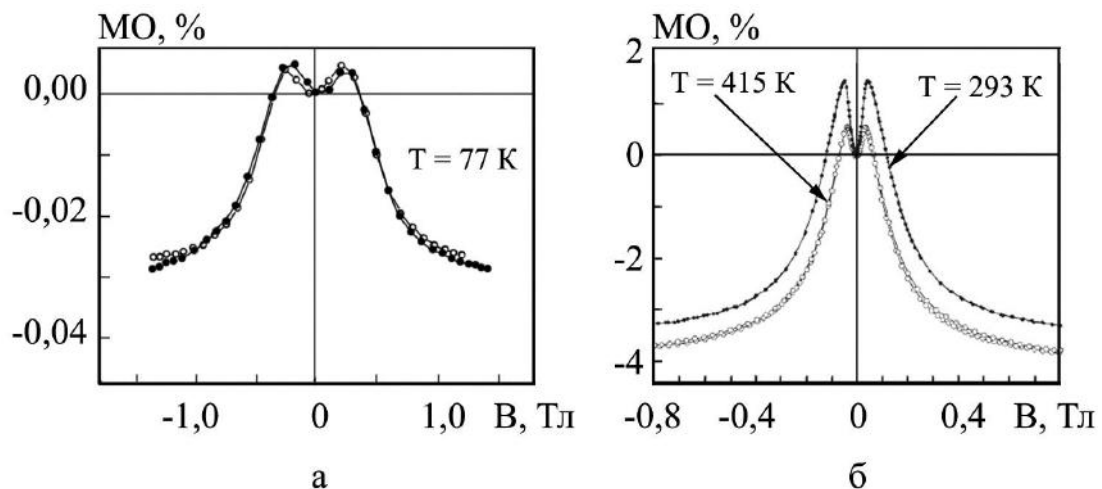


Рисунок 1.17 – Польові залежності магнітоопору композиту на основі Co і SiO₂ при $x(\text{Co}) = 43\%$ (а) [56] та на основі Co та Al₂O_n при $x(\text{Co}) = 58\%$ (б) [92]

У випадку нульового поля магнітні моменти ізольованих гранул спрямовані вздовж їх вісі легкого намагнічування. При цьому, якщо концентрація магнітної компоненти незначна (значно нижче порогу перколяції), вісі легкого намагнічування гранул композитного матеріалу

спрямовані випадковим чином одна відносно одної. Отже, у нульовому полі магнітні моменти гранул виявляються максимально розорієнтованими. Це й спричиняє зростання опору. При збільшенні концентрації магнітної компоненти до величини, близької до порогу перколяції, відбувається зменшення ширини діелектричних каналів, об'єднання гранул та формування магнітних кластерів. Це призводить до появи диполь-дипольної взаємодії, яка впливає на орієнтацію магнітних моментів гранул та кластерів. Внаслідок прояву анізотропії форми магнітний момент кластера буде спрямований вздовж його довшої осі. Оскільки енергія магнітної анізотропії кластера більша за енергію анізотропії окремої гранули, то диполь-дипольна взаємодія буде впливати на орієнтацію магнітних моментів гранул, що знаходяться поблизу кластера. Таким чином, у зразку виникають області з однаковою спрямованістю направленістю магнітних моментів магнітних кластерів та прилеглих гранул (кластер А та гранула Б на рис. 1.18 б). На відміну від композиту, концентрація магнітної компоненти якого далека від порогу перколяції, опір такого зразка у нульовому полі не буде досягати максимального значення.

При перемагнічуванні зразків у випадку слабкого магнітного поля, магнітні моменти гранул, що знаходяться на деякій відстані від кластера (В), починають орієнтуватися по полю. У той же час орієнтація магнітних моментів гранули (Г, Б), що знаходяться поблизу кластера, визначається мінімумом внутрішньої енергії і неколінарна ні напрямку магнітного моменту кластера, ні напрямку зовнішнього магнітного поля (рис. 1.18 в). Отже, максимальний ступеню розорієнтації магнітних моментів реалізується у слабких (близьких за величиною до полів, що створюються кластерами у найближчому оточенні) полях. Як наслідок, система характеризується найбільшим значенням опору.

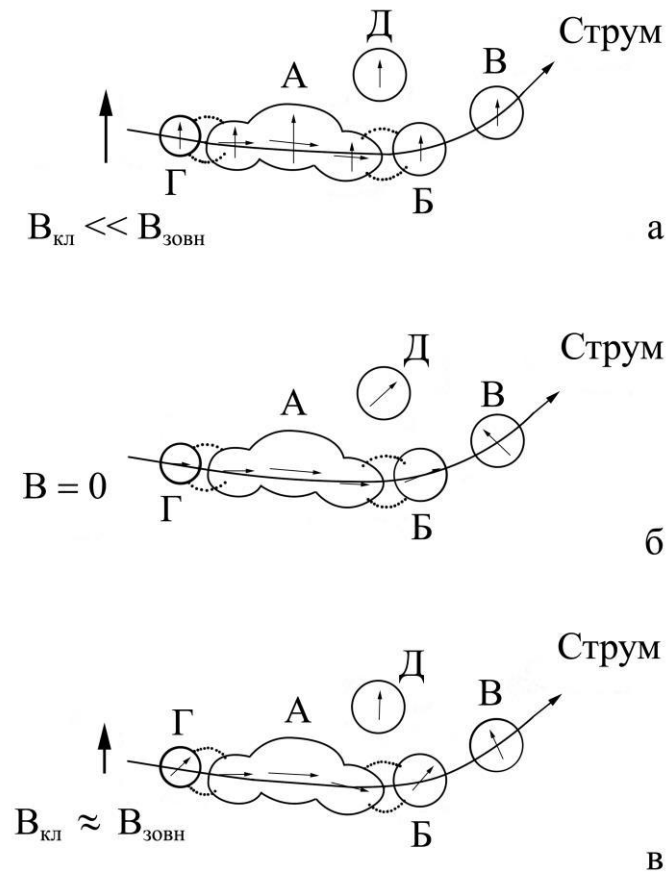


Рисунок 1.18 – Схеми протікання тунельного струму для різних значень індукції зовнішнього магнітного поля за умови сильного (а), нульового (б) та слабкого магнітного поля (в). $B_{\text{зовн}}$ – зовнішнє магнітне поле, $B_{\text{кл}}$ – поле, що створюється магнітним моментом кластеру. Адаптовано з роботи [43]

1.6 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок

Композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок це новий клас магнітних наноматеріалів, які мають широкі перспективи практичного застосування. До даного виду композитних матеріалів відносяться суміші магнітних нано частинок (як штучні, так і натуральні) впроваджені до немагнітної матриці (металевої, напівпровідникової чи штучної). Мета вивчення таких нанорозмірних матеріалів пов'язана з вивчення особливостями їх фізичних властивостях з урахуванням розмірних ефектів, та перспективами

їх науково-технічного анастосування [94]. Досить часто як складові компоненти таких композитних матеріалів використовуються магнітні наночастинки (Co, Fe чи Ni), які впроваджуються у немагнітні матриці (Cu, BN, Al₂O₃, SiO₂Cu тощо.). Підбираючи розмір магнітних наночастинок, товщину та тип немагнітної матриці можна формувати композитні матеріали з наперед заданими фізичними властивостями [95,96]. Наприклад, ще у 1992 році експериментально було показано можливість реалізації явища гігантського магнітоопору у магнітно неоднорідному середовищі, що складається з одно-доменних феромагнітних наночастинок [97]. Також проведені дослідження магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі наночастинок Fe або Co, впроваджених у провідну матрицю Cu показали, залежать у першу чергу від розмірів магнітних наночастинок. Зауважимо, що для даного типу композитних матеріалів, магніторезистивний ефект є ізотропним, тобто його величина не залежить від геометрії вимірювання, а поява додаткового електричного опору зумовлена спін-залежним розсіюванням на феромагнітних частинках. Також важливу роль при реалізації ефекту ГМО в таких структурах відіграє інтерфейсне спін-залежне розсіювання [98, 99], на ефективність якого впливає шорсткість інтерфейсів [102]. Відмітимо, реалізація ГМО ефекту у композитних матеріалах (Co+Cu)/П, (Co+Ag)/П, (Fe+Ag)/П та (Fe+Cu)/П сприяло нового етапу досліджень переносу заряду у магнітних плівках [101]. Дослідження впливу процесу спін-залежного розсіювання на магнітних інтерфейсах на ефективність реалізації ефекту гігантського магнітоопору композитних матеріалів були проведені авторами роботи [102]. В роботі [102] знайшло логічне пояснення питання стосовно збільшення величини опору і магнітоопору композитних матеріалів при зменшенні розмірів магнітних наночастинок.

Заміна металевої матриці на діелектричну розширює галузі застосування магнітних композитних матеріалів у діапазоні високих частот. Так, авторами робіт [103-105] було отримане велике значення магнітної проникності для композитних матеріалів з впровадженими наночастинками Co на частотах до

1 ГГц. Крім того багатофазні нанокompозитні матеріали (наприклад, композитні матеріали на основі суперпарамагнітних наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, впроваджені у полімерну провідну матрицю) можуть бути використані з метою ефективного поглинання мікрохвильового випромінювання (у діапазоні частот 8.2-12.4 ГГц) [106].

Заміна провідникової матриці на напівпровідникову (наприклад, пористого Si) у складі композитних магнітних матеріалів дозволить реалізувати матриці інтеграцію елементів спінтроники безпосередньо до структури електронного мікрочіпу. У роботі [107] автори дослідили як залежить величина коерцитивної сили магнітних композитних матеріалів від форми, форми та характеру пакування наночастинок Co або Ni, враховуючи морфологію поверхні пористого кремнію. Відмітимо також, що композитні матеріали такі як $(\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{SiO}_2)/\text{П}$, отримані золь-гель методом, залежно від концентрації магнітної компоненти характеризуються майже лінійним намагніченням НЧ NiFe_2O_4 [108].

Відмітимо, що, наприклад, для класичної структури типу спін-вентиль [109-112] характерною є наявність суцільного феромагнітного шару, що мають багатодоменну структуру, при цьому окремі домени контактують один з одним. Досягаючи певного критичного значення діаметра утворення магнітних доменів стає енергетично не вигідним. Це спричиняє перехід наночастинок у одно доменний стан, при цьому її поведінка буде суттєво залежати від співвідношення $U_a/k_B T$, де U_a - енергія магнітної анізотропії частинки. Якщо величина $U_a/k_B T$ незначна, то магнітна частинка буде поводити себе як парамагнітний атом (проявляється явище псуперпарамагнетизму). Якщо $U_a/k_B T \gg 1$, то магнітний момент наночастинок буде коливатися між напрямками, що відповідають мінімумам вільної енергії [97]. Перемагнічення у даному випадку буде відбуватися шляхом когерентного обертання спінів. Особливістю ж композитних матеріалів, що складаються із одно доменних магнітних наночастинок, є те що розміри їх феромагнітних доменів залишаються незмінними. У наслідок цього зовнішнє магнітне поле буде лише

обертати магнітні вісі частинок. Обертання ж до повного вирівнювання всіх магнітних осей буде поступово зменшувати опір [113]. Форма петлі магнітного гістерезису магнітних композитних матеріалів буде описувати процес обертання магнітних осей. Величина критичного діаметру магнітних наночастинок D_{cr} може бути від 10 до 800 нм, та найбільш характерне його значення становить менше 100 нм. Для прикладу, у таблиці 1.1 наведено дані про величину критичного діаметру магнітних наночастинок, що мають одно доменну структуру, для феритів шпінелі Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ за кімнатної температури. Зовнішній вигляд кривої намагнічування наночастинок від їх діаметру представлений на рисунку 1.19.

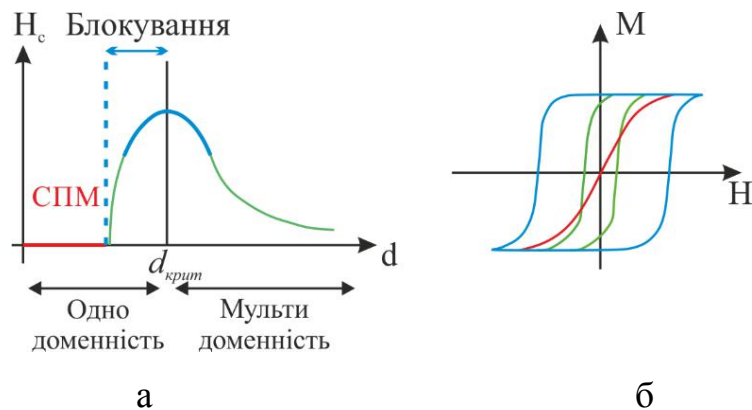


Рисунок 1.19 – Узагальнена залежність величини коерцитивної сили H_c (а) та зовнішнього вигляду кривої намагнічування (б) наночастинок від їх діаметру.

Адаптовано із роботи [114]

У випадку рівномірного намагніченні магнітні моменти кожної ж магнітних наночастинок будуть орієнтовані за напрямом вісі легкого намагнічування, що, як правило, відповідає одному з кристалографічних напрямів та визначається магнітокристалічною суперпарамагнітних частинок. Дослідження магнітних властивостей наночастинок $CoFe_2O_4$, проведені у роботі [84] показали, що наночастинки $CoFe_2O_4$ характеризуються високим значенням величини коерцитивної сили та низьким значенням величини намагніченості насичення за температури вимірювання 77 К внаслідок

зростання магнітної анізотропії, що стримує упорядкування моментів у зовнішньому магнітному полі (рис. 1.20 а).

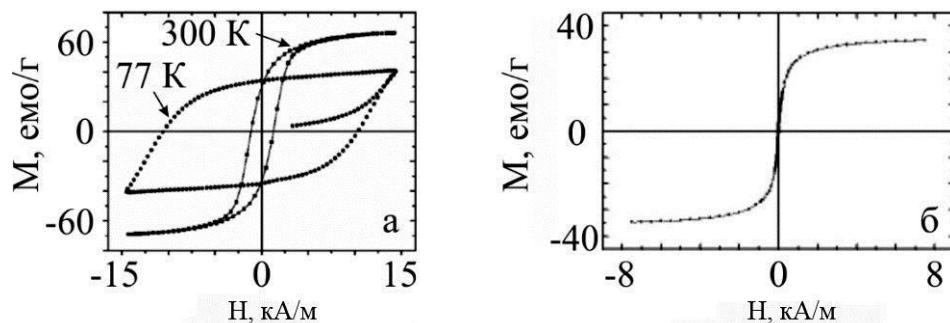


Рисунок 1.20 – Залежність намагніченості від величини прикладеного зовнішнього магнітного поля масивів наночастинок CoFe_2O_4 ($\bar{d} = 24$ нм [85] (а) та NiFe_2O_4 ($\bar{d} = 12$ нм) (б). Адаптовано із роботи [118]

Робота [118] присвячена дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі магнітних наночастинок Fe_3O_4 впроваджених у провідну матрицю Ag. Було показано, що у даного композитного матеріалу спостерігається ефект аномального позитивного МО (рис. 1.21). У даному випадку, магнітні властивості матеріалу визначаються його анізотропією, яка виникає внаслідок спін-орбітального зв'язку, а вісь легкого намагнічення не залежить від форми та обумовлена структурою матеріалу. Напрямок осі легкого намагнічування для феритів шпінелі Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 за кімнатної температури наведені у таблиці 1.1. Відмітимо, що у феритах шпінелі розподіл катіонів між октаедричними та тетраедричними сторонами може впливати на величину намагніченості насичення, обмінну взаємодію та температуру ферромагнітного упорядкування [115]. Температуру Кюрі для цих матеріалів також наведено у таблиці 1.1.

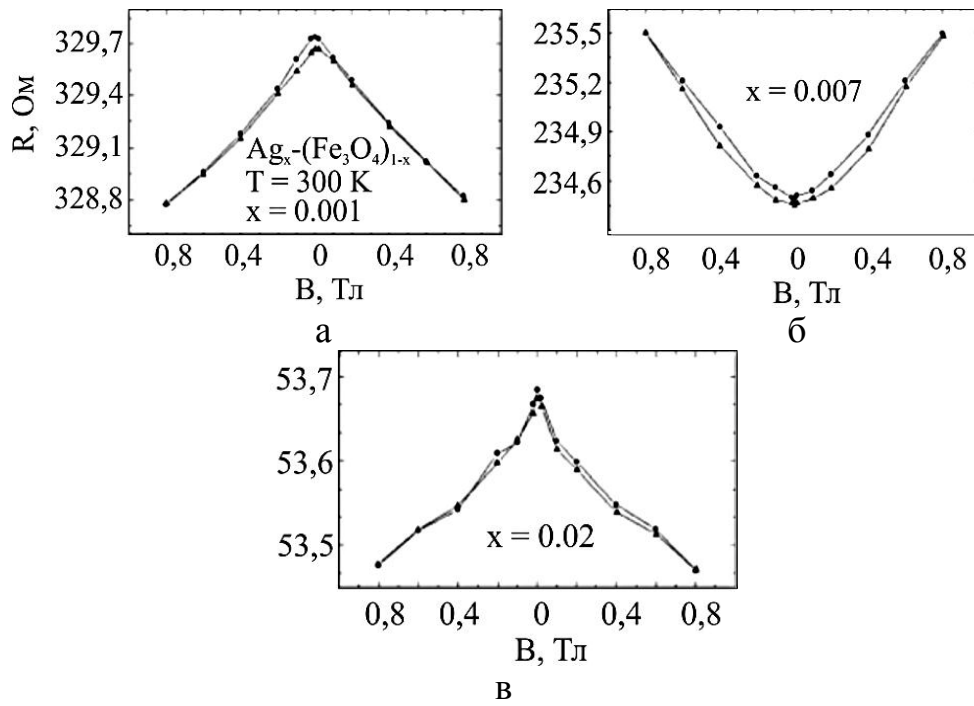


Рисунок 1.21– Польові залежності магнітоопору для наночастинок Fe_3O_4 впроваджених у матрицю Ag, виміряньв за кімнатної температури при c_{Ag} : 0,001 (а); 0,007 (б) та 0,02 (в). Адаптовано з роботи [119]

Таблиця 1.1 – Літературні дані величини критичного діаметру наночастинок феритів шпінелі Fe_3O_4 , що відповідає переходу від суперпарагнітного у однодомений стан, вісь легкого намагнічення, температура Кюрі (Θ_k)

Ферит	D_{cr} , нм	Вісь легкого намагнічення	Θ_k , К
Fe_3O_4	128 [78]	111 [78]	858 [79]
CoFe_2O_4	70 [81]	100 [80]	793 [82]

Дослідження синтезованих гідротермальним методом наночастинок NiFe_2O_4 були проведені авторами роботи [116]. На рисунку 1.21 наведні типові криві намагнічення, які характерні для магнітом'яких феромагнітних матеріалів, з коерцитивістю $H_c = 0,60$ та $0,64$ Ое. Впровадження наночастинок NiFe_2O_4 у провідну матрицю Cu, Au чи Ag, дозволяє сформувані композиційні матеріали, у яких магнторезистивні властивості будуть визначатися процесами спіні-обмінної взаємодії на феромагнітно/парамагнітних інтерфейсах як це було

показно у роботі [119] на прикладі композиційних матеріалів на основі наночастинок Fe_3O_4 , впроваджених у провідну матрицю Cu .

2 ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВПРОВАДЖЕНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ

2.1 Формування композитних матеріалів типу ферромагнітний метал-немагнітний метал та ферромагнітний метал-діелектрик

Конденсація плівкових гранульованих структур та композиційних матеріалів відбувалося у вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску газів залишкової атмосфери $p \cong 10^{-4}$ Па на ситалові підкладки. У якості випарників використовувались електронно-променеві гармати діодного типу. Швидкість випарування металів змінювалась в межах (0,05 – 0,3) нм/с. Швидкість конденсації зразків складала (0,03 – 0,2) нм/хв.

Товщина сконденсованих компонент гранульованих та композиційний ним плівок контролювалася “*in situ*” методом кварцового резонатора за допомогою. Для забезпечення необхідної термостабільності використовували кварц РГ-08 із низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення.

Для розрахунку ефективної товщини сконденсованих зразків використовувалося співвідношення:

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

де N_q – частотна стала для сколу кварцового кристалу,
 $N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см;

ρ_q, ρ_f – густина плівки та кварцу відповідно, $\rho_q = 2,65$ г/см³;

f_q, f – резонансні частоти кварцової пластини до та після осадження на неї зразків відповідно.

Підкладкотримач було виготовлено у формі барабану (рис. 2.1), що забезпечувало можливість в одному технологічному циклі осаджувати до 10-

ти зразків з різними товщинами [120]. Також у конструкції підкладкотримача було вмонтовано нагрівач для можливості підігріву зразка. Контроль температури підкладки в процесі осадження плівок здійснювався за допомогою термopари.

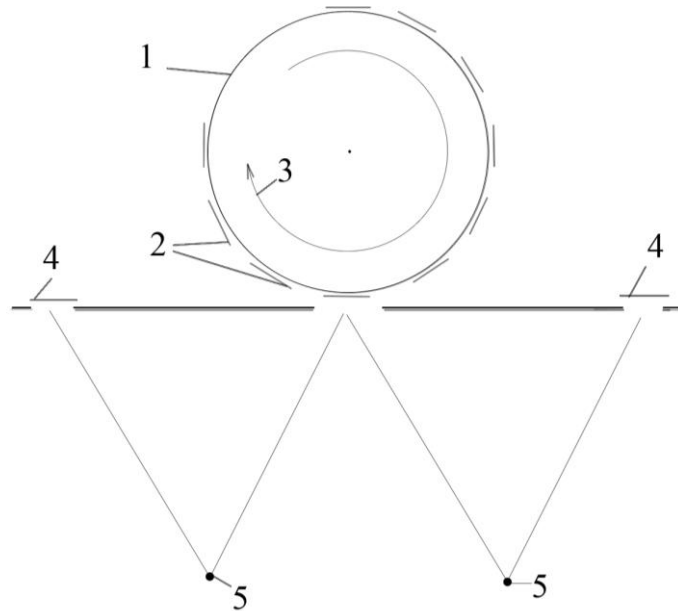


Рисунок 2.1 – Структура тримача підкладок, виготовленого у формі барабану: 1 – підкладкотримач; 2 – підкладки, на які безпосередньо осаджувалися плівкові композитні матеріали; 3 – напрям обертання; 4 – пластини кварцу для «*in situ*» контролю товщини кожного компоненту системи; 5 – електронно-променеві гармати

Також метод одночасної конденсації був реалізований з використанням спеціально виготовленого підкладкотримача на якому розташовувалось в ряд між кварцовими резонаторами до 10 підкладок одночасно (рисунок 2.2.а). Для контролю швидкості конденсації протягом всього часу осадження для дотримання заданої стехіометрії по всій товщині плівкової системи була використана програма контролю швидкості конденсації одночасно з двох джерел з використанням двох кварцових пластин [120].

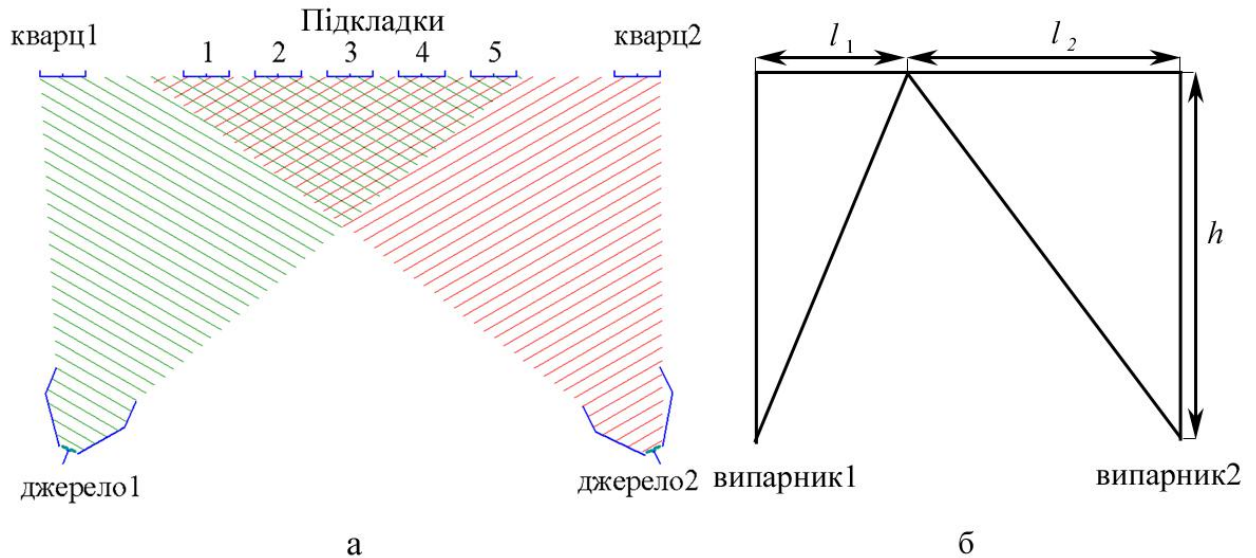


Рисунок 2.2 – Структура системи гармати-підкладки-кварцові пластини для формування композитних матеріалів за різних концентрацій компонент (а) та геометрія для розрахунку концентрації (б)

Виходячи із геометрії розташування випарників, підкладок та кварцових пластин, схематично представлено на рисунку 2.2б, здійснювався розрахунок ефективної товщини окремих компонент для заданої точки підкладки П за співвідношенням для точкового випарника [120]:

$$d_1 = d_{01} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_1}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad d_2 = d_{02} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_2}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.2)$$

де d_0 – товщина плівки в точці над випарником.

На основі отриманих даних за співвідношеннями (2.2) проводилися розрахунки концентрації компонент для кожного з отриманих плівкових зразків за співвідношенням:

$$c_{Fe} = \frac{D_{Fe} d_{Fe} \mu_{Fe}^{-1}}{D_{Fe} d_{Fe} \mu_{Fe}^{-1} + D_{Ag} d_{Ag} \mu_{Ag}^{-1}}, \quad (2.3)$$

де D – густина матеріалу;

d – ефективна товщина компонентів плівкового зразка;

μ – молярна маса елементів.

Контроль концентрації компонент отриманих зразків також проводився за допомогою енерго-дисперсійного аналізу. Порівняння розрахункових та експериментальних даних щодо концентрації компонент у отриманих зразках показав, що вони співпадають у межах похибки вимірювання.

2.2 Методика отримання масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену

Наночастинки CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 і Fe_3O_4 були отримані методом хімічного синтезу, який детально описаний авторами роботи [121].

Розчин багат шарового графену отримувався методом відшарування експандованого графіту в органічному розчиннику НМП. Величина його поверхневої енергії співрозмірна із величиною енергії взаємодії між шарами графену [122]. Це дає змогу розділити попередньо експандовані шари графену, стабілізувати їх у розчині та запобігти повторної агломерації.

Для отримання розчину було використано ультразвукову обробку в ультразвуковій ванні (компанії Bandelin Sonorex 200 W, Німеччина). Після відстоювання протягом 1 дня розчин центрифугувався у центрифугі «Sigma 3-30k» (компанії Sigma, Німеччина рисунок 2.3 а) для видалення невідшарованих фрагментів графіту. У результат було отримано розчин багат шарового графену у НМП із концентрацією 0,1-0,2 мг/мл.

Як магнітні НЧ так і розчин МШГ наносились на підкладки модифікованим методом Ленгмюра – Блоджетт (компанії KSV NIMA TECHNOLOGY, Великобританія) із інтерфейсу повітря/вода в умовах атмосферного тиску (рис. 2.4). Даний метод полягає у формуванні шару матеріалу на поверхні води (1) та її поступовому переносі на підкладку (4) [123]. Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом

капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприца об'ємом 50 мкл.

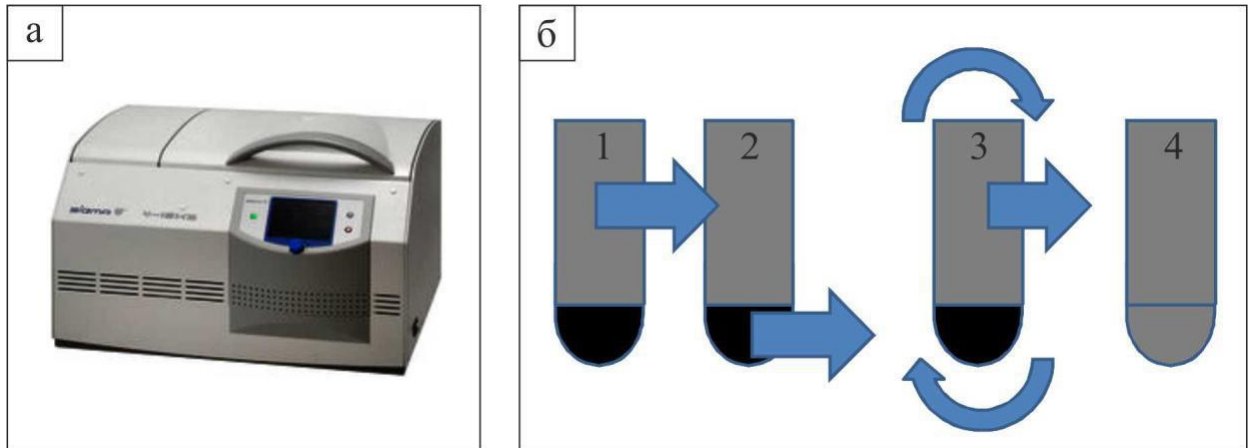


Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд центрифуги Sigma 3-30k (а) та схема оптимізації процесу центрифугації розчину мультишарового графену (б): 1 – видалення невідшарованих фрагментів (300 – 500 g); 2 – видалення малих фрагментів (4k – 5k g); 3 – очистка отриманого матеріалу (300 g до відсутності осаду); 4 – готовий матеріал

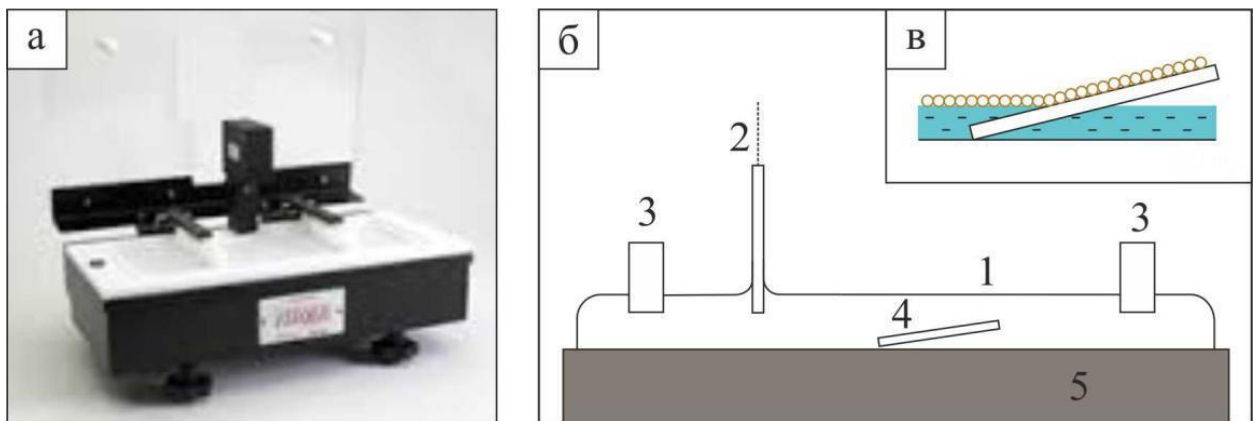


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд (а) та основні конструктивні елементи (б) установки для формування наноструктурованих композитних матеріалів методом Ленгмюра – Блоджетт (а): 1 – поверхня води; 2 – датчик сили поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна. Процес осадження сформованої структури на підкладку (в)

НЧ наносились із розчину у хлороформі, який ідеально підходить для цього процесу за рахунок високої швидкості випарування. З іншого боку він приводить до агломерації МШГ. Для виключення можливості перемішування МШГ із водою через високу масу органічного розчинника НМП, 1 мл хлорної кислоти розмішували в 1 л води. Контроль величини поверхневого натягу відбувається із використанням вагів Вільгельмі (2). Після досягнення певного початкового значення величини поверхневого натягу (1-2 мН/м) починається етап формування шару шляхом повільного стискання тefлонових бар'єрів (3). Цей процес проводився повністю в автоматичному режимі із використанням спеціального програмного забезпечення. Після досягнення необхідної величини поверхневого натягу вода повільно відкачується із тefлонової ванни (5) у результаті чого сформований шар осаджується на поверхню підкладки.

2.3 Методика дослідження структури та фазового складу композитних матеріалів

Кристалічна структура плівкових зразків та їх фазовий склад залежить від умов одержання та впливу на зразок як в процесі конденсації так і по її завершенню температури, магнітних та електричних полів, деформації тощо. Для проведення досліджень структурно-фазового стану отриманих зразків був використаний просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К. Діапазон збільшень в режимі ПЕМ склав величину $(1-200) \cdot 10^3$ крат, точність визначення параметру кристалічної решітки $\pm 0,0001$ нм. У якості підкладок використовувалися монокристали NaCl на які попередньо були сконденсовані вуглецеві плівки. Після конденсації зразки були препаровані на мікроскопічні мідні або платинові сіточки.

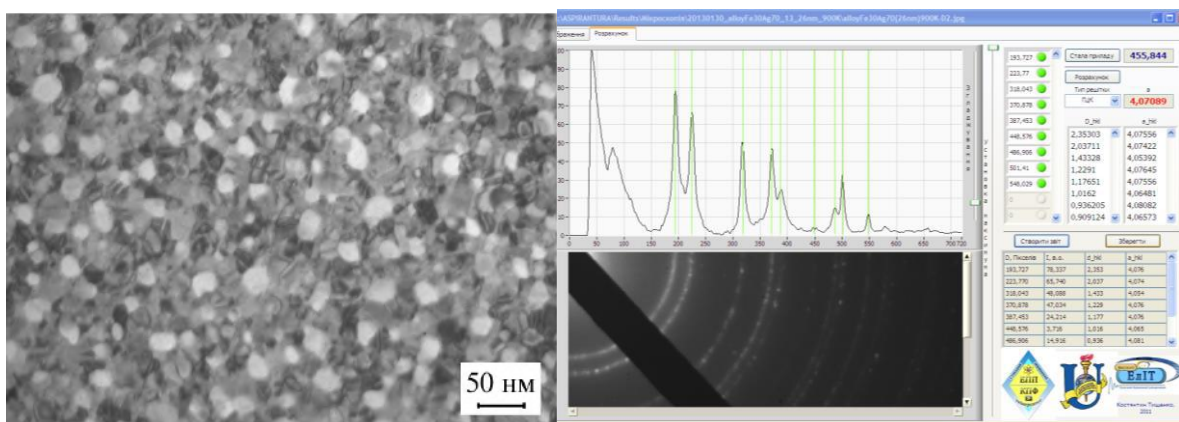
Термообробка мікроскопічних сіточок із досліджуваними плівками проводилася в умовах високого вакууму з застосуванням мідного столику та екранів. Сіточки були поміщені між двома ситалових пластинами що

виключало можливість термодифузії атомів міді із столику у досліджувану плівку.

Обробка електронограм здійснювалася за методикою детально описаною в роботах [124, 125]. Для цього, спочатку на основі електронограми від еталонної плівки Al, визначалася стала приладу (C). Потім на дифракційних зображеннях отриманих для досліджуваних зразків проводились визначення діаметрів дифракційних кілець. За результатами вимірювання діаметрів дифракційних кілець розраховувались відповідні ним міжплощинні відстані (d_{hkl}) та параметр решітки (a). Для розрахунків використовувалися співвідношення для кристалів кубічної сингонії:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}, \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.4)$$

У якості ілюстрації, на рисунку 2.5.а., наведені мікроструктура плівкової системи на основі Fe та Ag. Аналіз дифракційних картин проводилося з використанням програмного забезпечення, яке детально описане у [126]. Зовнішній вигляд вікна програми, яка використовувалась, наведено на рисунку 2.5.б.



а

б

Рисунок 2.5 – Світлопольне зображення кристалічної структури плівкового зразка (а) та вікно програми для аналізу дифракційної картинки (б)

Для дослідження топології поверхні отриманих зразків застосовувалася атомно-силова мікроскопія (АСМ). У даних дослідженнях застосовувався атомно-силовий мікроскоп компанії «Джен шен Едж». АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). Для сканування було використано зонди ТЕСПА, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм та ТЕСПА-С.

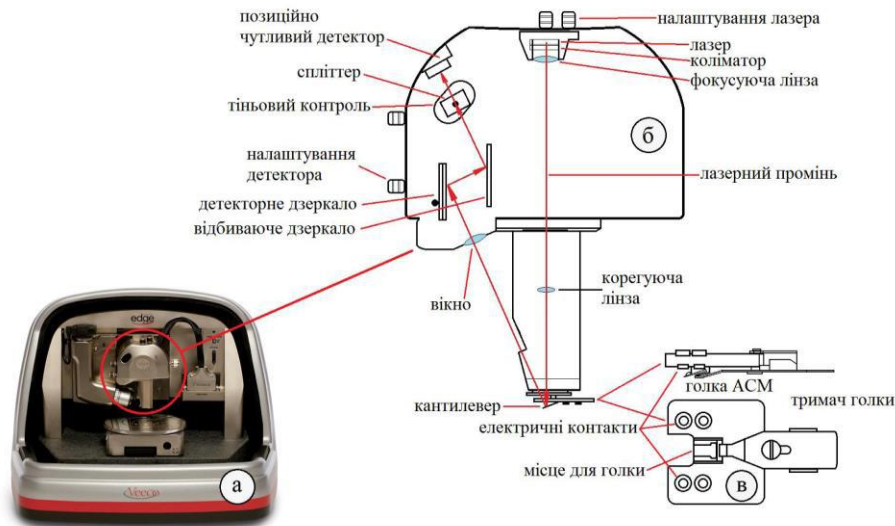


Рисунок 2.6 – Атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge: зовнішній вигляд (а) та особливості конструкції скануючого модуля (б) та тримача зонду (в)

Дослідження морфології УМНЧ проводилося безпосередньо після їх формування на підкладці незалежно від технології та умов отримання.

Також для дослідження структурних характеристик використовувався растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F.

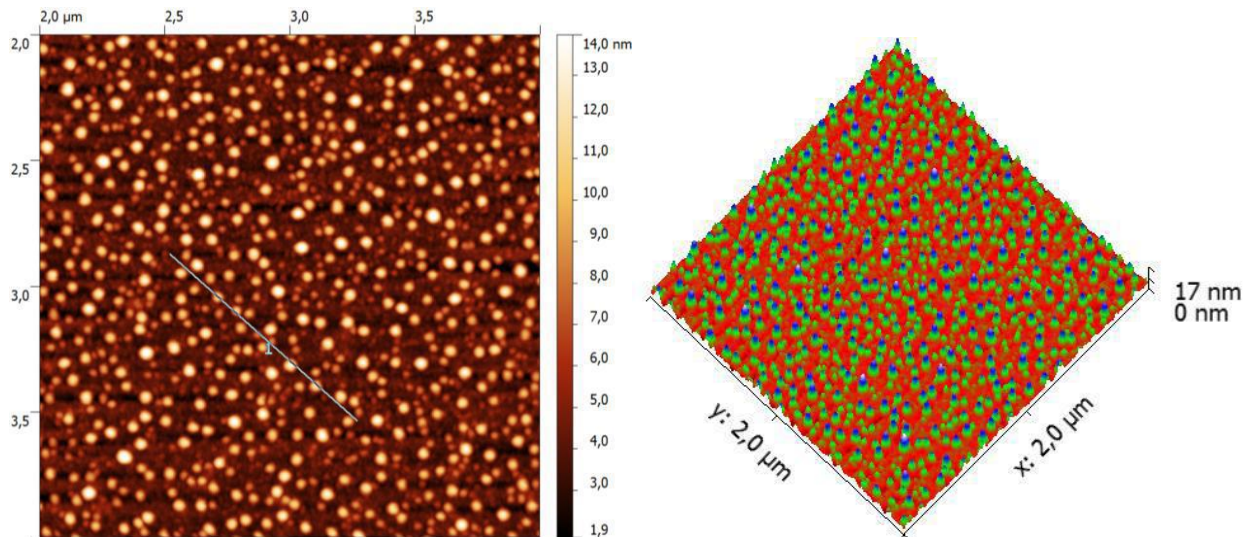


Рисунок 2.7 – 2D- (а) та 3D-зображення (б) масиву наночастинок Co, отриманих методом атомно-силової мікроскопії

2.4 Аналіз структури масивів наночастинок

Як було показано у роботах [127-129] для характеристики морфології масивів наночастинок використовують такі параметри, як розподіл за розміром, середній, максимальний, мінімальний, найбільш імовірний радіуси частинок, густина розподілу.

Для проведення аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик масивів НЧ використовувалось розроблене у середовищі програмування LabVIEW 2010 програмне забезпечення. Лицьова панель програми наведена на рисунку 2.8. Дана програма дозволяє задавати режими вимірювання та розрахунків, побудови гістограм розподілу за розміром, проводити масштабування зображень та обирати область дослідження.

Блок-діаграма програмного забезпечення (рис. 2.9) складається з трьох функціональних частин: блоку вхідних параметрів, блоку обробки подій користувача та блоку числової індикації результатів. За допомогою блоку

вхідних параметрів при запуску програми проводиться встановлення початкових значень параметрів налаштувань, ініціалізація масивів даних.

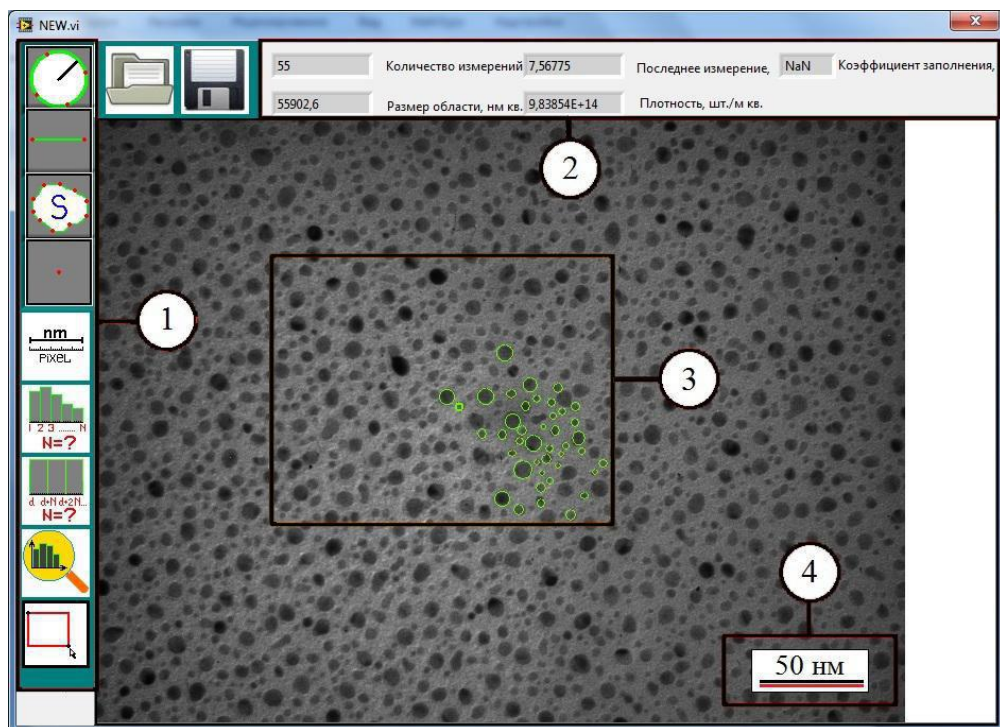


Рисунок 2.8 – Лицьова панель програмного забезпечення для аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик масивів НЧ: 1 – функціональні кнопки різного призначення; 2 – результати поточного вимірювання; 3 – електронно-мікроскопічне зображення; 4 – еталонна мітка

Блок обробки подій користувача побудований на базі структури «Event». Структура динамічно реагує на дії з боку користувача (натискання клавіш лицьової панелі, робота з областю зображення), виконуючи відповідну сторінку коду. Також вона містить в собі основні функції та підпрограми, які відпові дають за збір та обробку даних, проведення розрахунків, обробку зображення, графічну та числову індикацію.

В блоку числової індикації безпосереднього містяться індикатори, які відображають поточні результати вимірювань на лицьовій панелі програми. Також в ньому проводяться розрахунки густини та розподілу об'єктів за

розміром, а також такі параметри, як мінімальний, максимальний, середній та найбільш імовірний розмір тощо. Для забезпечення можливості подальшого обробки та аналізу даних в програмі передбачене збереження результатів вимірювань у файл. Інформація зберігається у вигляді таблиць з числовими даними. Також передбачене збереження інформації у графічній формі.

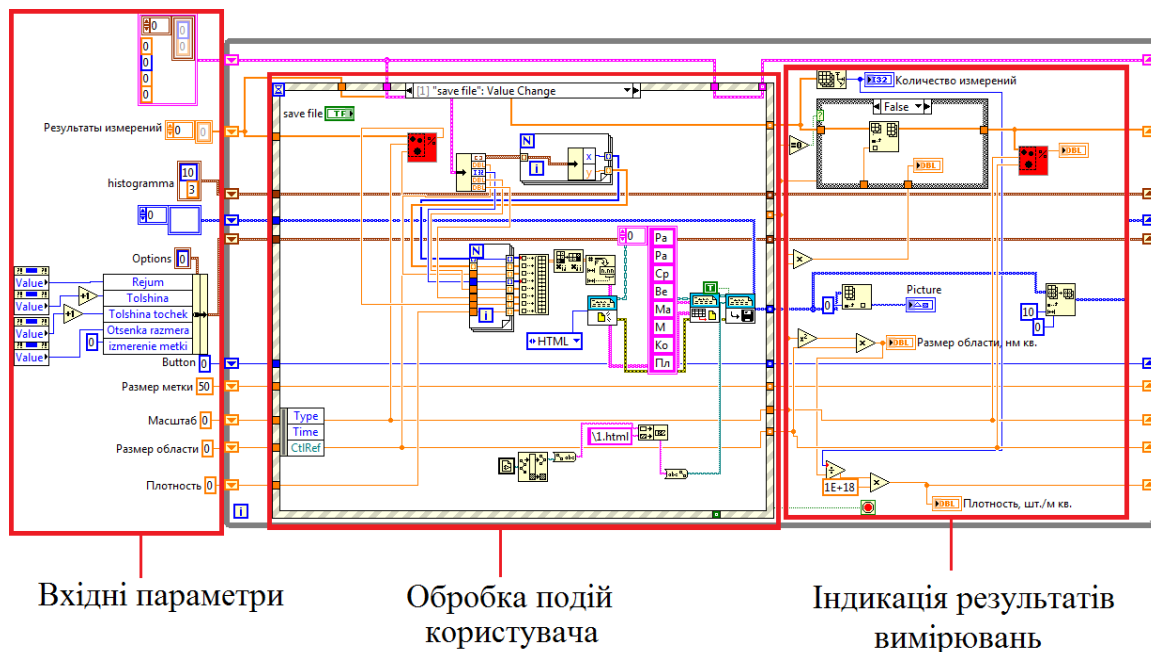


Рисунок 2.9 – Блок-діаграма програми для аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик НЧ

2.5 Методика дослідження залежності питомого опору та термічного коефіцієнту опору від температури.

З метою подальшого аналізу температурної залежності термічного коефіцієнту опору (ТКО) отриманих зразків проводилося дослідження температурної залежності питомого опору в умовах високого вакууму (при тиску газів залишкової атмосфери $p \cong 10^{-4}$ Па). 3D-модель системи, яка використовувалась при дослідженні температурних залежностей питомого опору, наведена на рисунку 2.10.

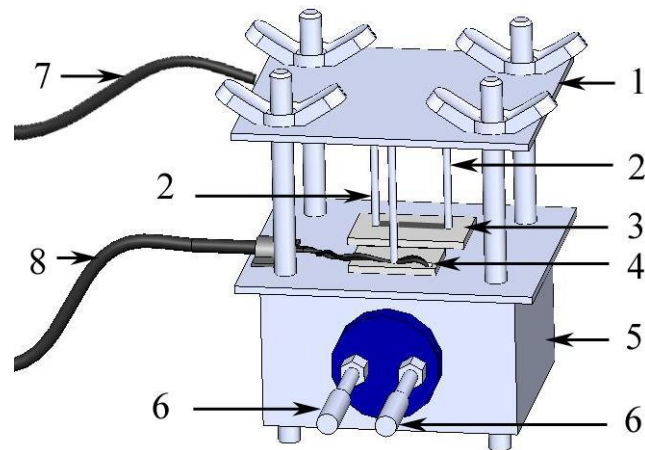


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення системи нагрівач-зразок-електричні контакти: 1 – тримач електричних контактів; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка з нанесеним на неї плівковим зразком; 4 – термопара; 5 – корпус нагрівача; 6 – контакти нагрівача; 7 – дроти для вимірювання опору; 8 – дроти для вимірювання температури

Нагрівальний елемент, який використовувався, представляв собою вольфрамову спіраль з дроту товщиною 0,3 мм або галогенну лампу потужністю 100 Вт, що розміщала у корпусі з додатковим екрануванням.

Вимірювання електрофізичних характеристик отриманих зразків проводилося безпосередньо, без використання контактних майданчиків. Геометричні розміри плівок для дослідження температурної залежності електричного опору становили 1×10 мм і задавалися за допомогою маски виготовленої з високою точністю із нержавіючої сталі.

Термообробка плівкових матеріалів проводилася за схемою «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі. Запис та обробку експериментальних даних здійснювалося за допомогою спеціально розробленого програмно-апаратного комплексу структурна схема якого представлена на рисунку 2.11 а.

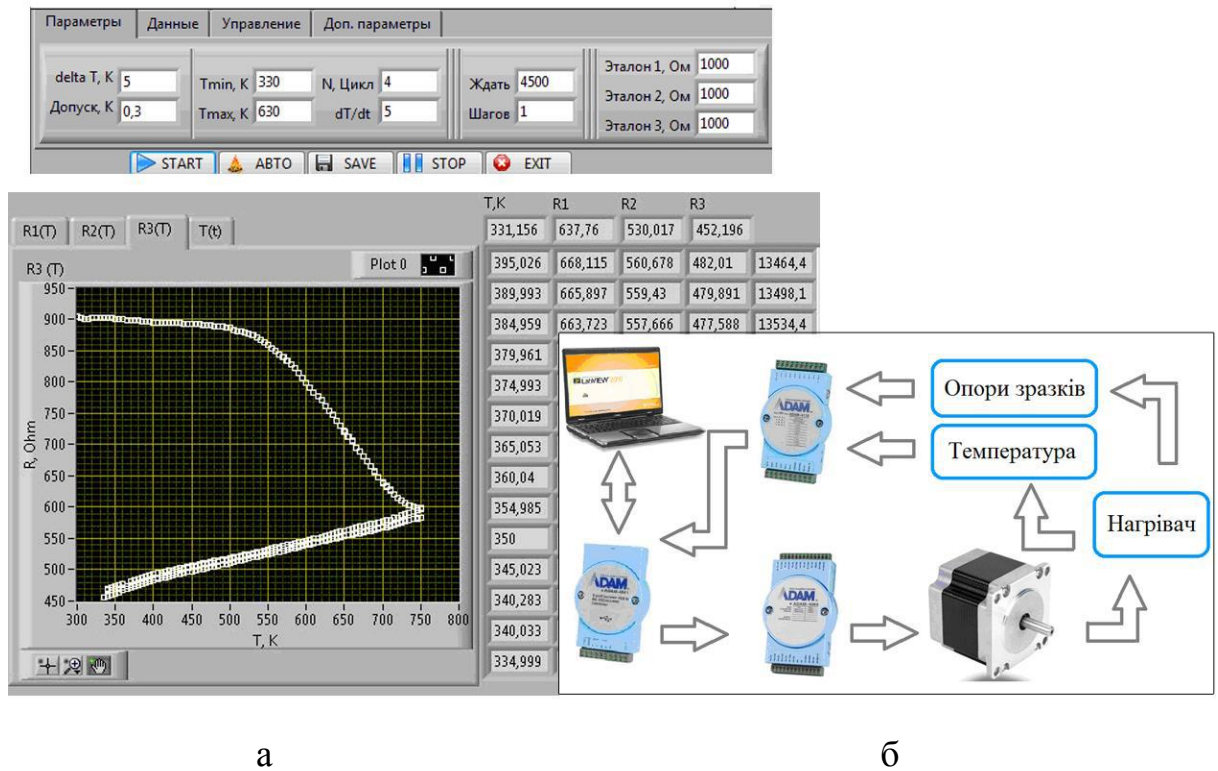


Рисунок 2.11 – Головне вікно програми для автоматичного контролю процесу термообробки зразків (а) та блок-схема системи для термообробки матеріалів за схемою «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі (б)

Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою з використанням 8 каналних 16 бітних сигма-дельта АЦП ADAM-4018 і ADAM-4118 [130].

2.6 Методика дослідження магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів

При дослідженні магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів як підкладки були використані полікристалічні ситалові пластини з геометричними розмірами 10×10 мм та пластини монокристалічного кремнію.

З метою визначення впливу температури на магніторезистивні та магнітні властивостей, всі зразки проходили термообробку за схемою «нагрівання →

витримка при заданій температурі протягом 20 хв. → охолодження до кімнатної температури». Процес термообробки здійснювався шляхом запису терморезистивних характеристик при використанні мідного столику із площею рівномірного прогріву 20 см^2 . Це дозволяло розміщувати на його поверхні одночасно до 20 зразків та проводити їх термообробку за ідентичних умов. Рівномірний прогрів столику та зразків забезпечувався використанням екранів та мінімальним контактом даної конструкції зі стінками вакуумної камери. Контакт термопари при цьому фіксувався безпосередньо на ситаловій пластині такого ж розміру, як і ті, на які було сконденсовано досліджувані плівкові системи.

Дослідження магніторезистивних властивостей свіжесконденсованих композитних матеріалів проводилися за кімнатної температури $T \cong 300 \text{ К}$ з використанням чотириточкової схеми вимірювання електричного опору у змінному магнітному полі. Магнітне поле забезпечувалося електромагнітами, а максимальна величина магнітної індукції B складала 500 мТл . Досліджуваний зразок закріплювався на підкладкотримачі, який розташовувався між сердечниками магніту та мав можливість обертатися, змінюючи кут між площиною зразка та напрямком ліній магнітної індукції (рис. 2.12). Це на ряду з взаємоперпендикулярним розташуванням контактів, через які подавався струм та вимірювалась напруга, дало можливість проводити вимірювання в трьох геометріях.

Вимірювання проводилися в автоматизованому режимі для чого була розроблена відповідна програмна та апаратна частина. Автоматизований комплекс складається з електромагніту, уніполярного блока живлення електромагніту Philips PM 2811, мультиметра для вимірювання опору Keithley 2000 Digital, 12-ти бітного АЦП-ЦАП NI USB 6008, системи реле для зміни полярності магнітного поля та модуля повороту зразка. Більш детально принцип проведення вимірювань описано у роботі [131].

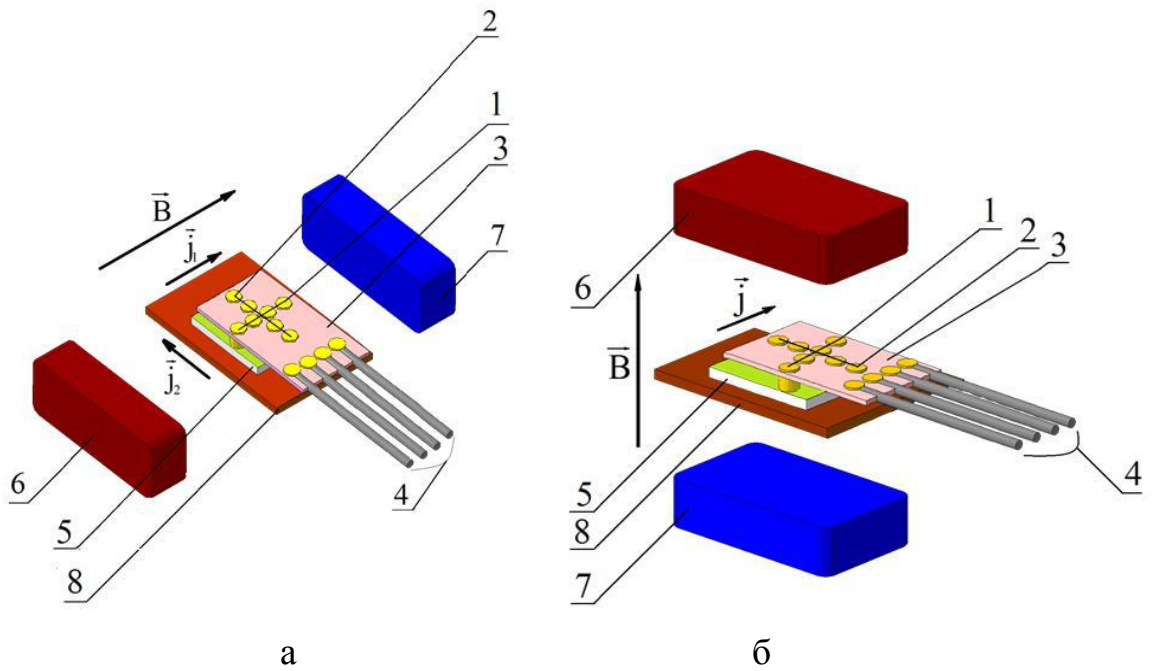


Рисунок 2.12 - Схематичне підключення контактів та розташування зразка відносно полюсів магніту при вимірюванні магнітоопору у поздовжній і поперечній (а) та перпендикулярній (б) геометріях вимірювання: 1, 2 – притискні контакти; 3 – підкладка з притискними контактами; 4 – виводи для підключення омметра; 5 – досліджуваний зразок; 6, 7 – електромагніти; 8 – підкладка-тримач

Для розрахунку величини магнітоопору використовувалися співвідношення (2.5) для зразків, у яких спостерігався ефект ГМО, та співвідношення (2.6) для зразків, в яких спостерігалася гістерезисна польова магніторезистивна залежність.

$$MO = \frac{\Delta R}{R_S} = \frac{R(B) - R(B_S)}{R(B_S)}, \quad (2.5)$$

$$MO = \frac{\Delta R}{R(B_{\max})} = \frac{R(B_{\max}) - R(B)}{R(B_{\max})}, \quad (2.6)$$

де $R(B)$ – опір плівки при заданому полі;

$R(B_S)$ – опір плівки при полі насичення B_S ;

$R(B_{max})$ – опір плівки при максимальному полі B_{max} .

Типова польова залежність магнітоопору представлена на рисунку 2.13.

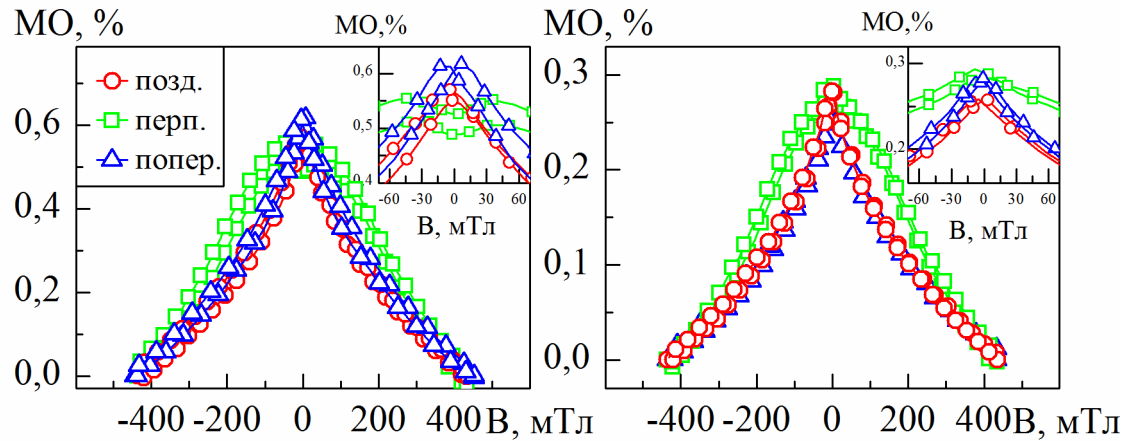
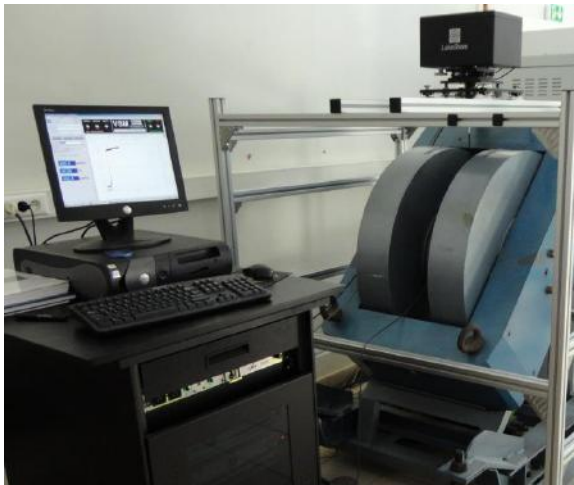


Рисунок 2.13 – Польові залежності МО при поздовжній, поперечній та перпендикулярній геометріях вимірювання після конденсації (а) та відпалювання до 500 (б), для плівкової системи на основі Pu і Ag при $c_{Ag} = 63$ ат.% загальною товщиною 20 нм

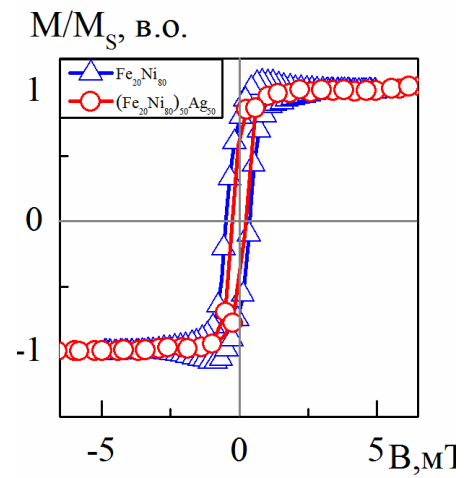
Для дослідження магнітних характеристик за об'ємом досліджуваних зразків був використаний вібраційний магнітометр, зовнішній вигляд якого представлено на рисунку 2.14а.

У роботі був використаний вібраційний магнітометр VSM-7312 американської фірми Lake Shore Cryotronics, Inc., який дає можливість експериментально досліджувати магнітний момент і його кутові залежності в широкому діапазоні полів та температур для всіх типів матеріалів (діа-, пара-, феро-, антиферо- та феримагнетики, магніто-оптичні і анізотропні матеріали, порошки, плівки, монокристали, рідини тощо) за допомогою комп'ютерно-автоматизованого комплексу. Приклад петель магнітного гістерезису представлено на рисунку 2.14б. На основі цих залежностей визначалися

коерцитивна сила (B_c), намагніченість насичення (M_s) та залишкова намагніченість (M_r).



а



б

Рисунок 2.14 – Зовнішній вигляд вібраційного магнітометра VSM-7312 (а) та приклад залежності нормованої намагніченості від прикладеного магнітного поля для плівки сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, та плівкової системи на основі Fe і Ag при $c_{\text{Ag}} = 50$ ат. % загальною товщиною 37 нм після конденсації

3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ КОМПЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Значний вплив на фізичні властивості композитних матеріалів мають процеси конденсаційно-стимульованої дифузії та термодифузії. Ці процеси можуть спричинити зміни у кристалічній структурі та фазовому стані плівкових композитних матеріалів не тільки у процесі конденсації (по відношенню до вихідного складу компонент системи), але й при подальшому їх термовідпалюванні. У зв'язку з цим на першому етапі роботи були проведені дослідження особливостей структурно-фазового стану композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал. Як досліджувана система був обраний композитний матеріал на основі феромагнітного сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (Py) та срібла.

На рисунках 3.1 та 3.2 наведені дифракційні картини та світлопольні зображення кристалічної структури композитних матеріалів (Py+Ag)/П загальною товщиною яких становила 55 нм при $c(\text{Ag}) = 60$ ат.% до та після термобробки за температури заліковування дефектів 500 К (зауважимо, що формування зразків проводилося методом одночасної конденсації компонент). Для коректної оцінки отриманих результатів, одночасно із системою (Py+Ag)/П також були проведені дослідження структурно-фазового стану складових компонент системи. Ввідповідні дифракційні картини та світлопольні зображення їх кристалічної структури наведені на рисунках 3.1 та 3.2.

Аналіз розшифровки електроннограм показав, що фазовий стан композитних матеріалів після конденсації є комбінацією двох ГЦК-граток, які з високою точністю співпадають з дифракційними картинами для складових компонентів (Py та Ag). Таким чином, можна зробити висновок,

що композитний матеріал на основі Pv і Ag є комбінацією двох ГЦК ґраток ГЦК- Ni_3Fe ($a = 0,353 \text{ нм}$) та ГЦК- Ag ($a = 0,407 \text{ нм}$), що відповідає даним для одношарових плівок ГЦК- Ag ($a = 0,407 \text{ нм}$) і ГЦК- Pv ($\bar{a} = 0,354 \text{ нм}$) та даним для Ag [132] та Pv [133] у масивному стані. Відмітимо, що на електроннограмах для композитних матеріалів, так і їх складових компонент, відсутні додаткові лінії. Це свідчить про відсутність домішкових фаз (оксидів, карбідів тощо) або настільки незначну їх концентрацію, що електроннографічно вони не фіксуються.

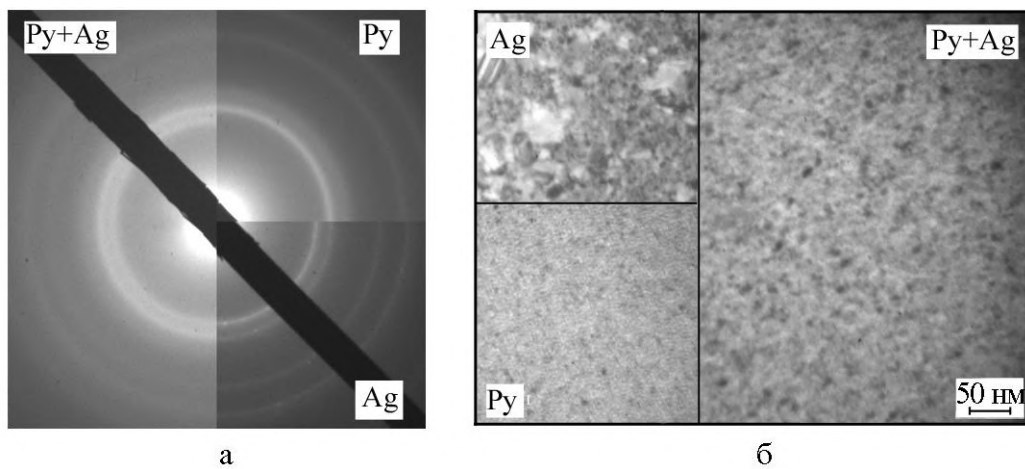


Рисунок 3.1 – Дифракційні картини (а) та світлопольні зображення кристалічної структури (б) свіжосконденсованого композитного матеріалу на основі Pv і Ag ($d = 55 \text{ нм}$) та їх складових компонент при концентрації немагнітної компоненти 60 ат. %

Аналізуючи розподіл інтенсивностей ліній на дифракційних картинах, відмітимо, що лінії $d_{200}(\text{Ag})$ і $d_{111}(\text{Ni}_3\text{Fe})$ та $d_{311}(\text{Ag})$ і $d_{220}(\text{Ni}_3\text{Fe})$ на дифракційних картинах від зразків $(\text{Pv}+\text{Ag})/\text{П}$ збігаються, тому відбувається перерозподіл інтенсивностей (рис. 3.1 а). При цьому на дифракційних картинах кільця нечіткі. Це є результатом формування дрібнодисперсної структури у процесі осадження композитного матеріалу, світлопольне зображення якої наведено на рисунку 3.1 б. Використання методу одночасної конденсації призводить до суттєвого зменшення кристалітів Ag , на відміну

від одношарової плівки Ag, яка у вихідному стані складається з кристалітів, розмір яких не перевищує 20 нм. Це відбувається за рахунок додавання магнітної компоненти, яка у вихідному стані має лабіринтну структуру, яка є типовою для плівок феромагнетиків. Розмір кристалітів магнітної фази становить близько 5 нм. Нанорозмірні кристали магнітного матеріалу при одночасній конденсації сповільнюють зростання кристалів немагнітного матеріалу в об'ємі зразка. Це узгоджується з даними роботи [134], автори якої для системи (Py+Cu)/П показано, що при $c(\text{Cu}) = 68$ ат.% середній розмір зерна магнітної компоненти становить 3,5 нм.

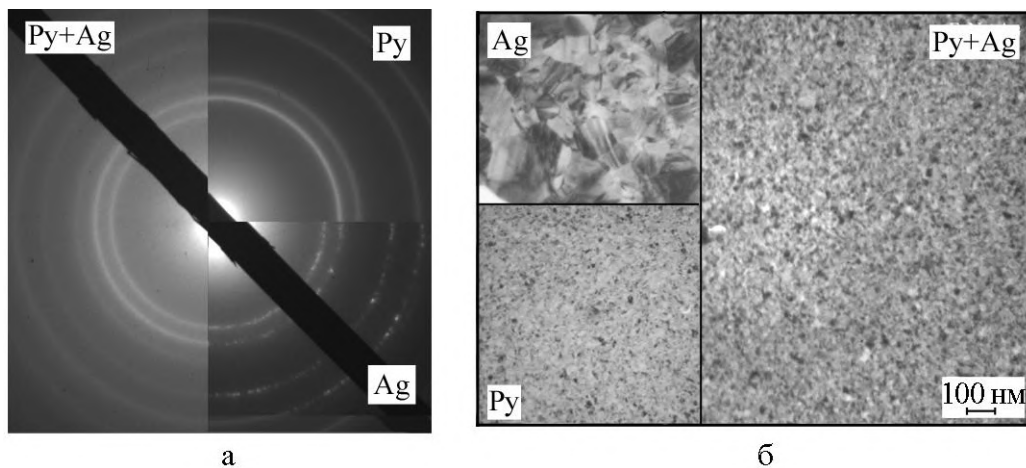


Рисунок 3.2 – Дифракційні картини (а) та світлопольні зображення кристалічної структури (б) термообробленого при 500 К композитного матеріалу на основі Py і Ag ($d = 55$ нм) та їх складових компонент при концентрації немагнітної компоненти 60 ат. %

У процесі термовідпалювання зразка не відбувається змін його фазного стану (рис. 3.2 а). Фазовий стан композитних матеріалів $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}+\text{Ag}$ залишається двофазним. Дифракційна картина – комбінація двох ГЦК ґраток з параметрами $a(\text{ГЦК-Ni}_3\text{Fe}) = 0,356$ нм та $a(\text{ГЦК-Ag}) = 0,408$ нм. Вплив процесу термообробки на динаміку зростання кристалітів магнітної і немагнітної компоненти різний. Нанорозмірні зерна пермалою, які збільшуються у розмірах у процесі відпалювання несуттєво, залишаються

нанорозмірними і не перевищують 5 нм. У той же час зерна срібла збільшуються у розмірах істотніше, однак не так інтенсивно як у випадку плівок чистого Ag (рис. 3.2б).

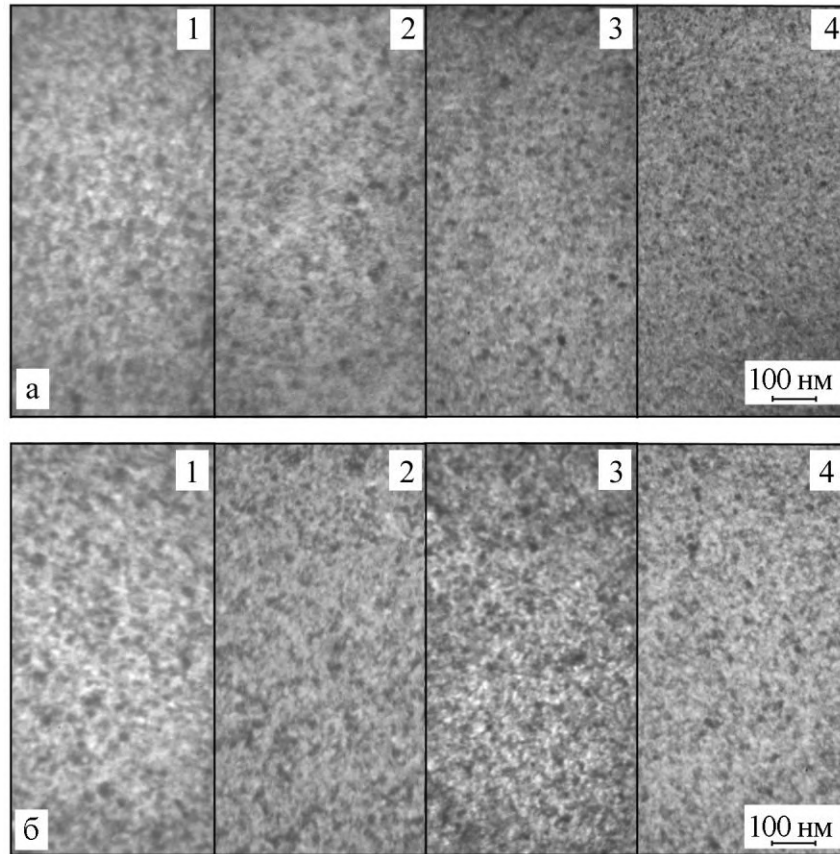


Рисунок 3.3 – Мікроснімки кристалічної структури композитних матеріалів (Cu+Ag)/П загальною товщиною 55 нм до (а) та після термообробки при 500 К за $c_{Ag} = 82$ (1), 60 (2), 34 (3), 26 ат.% (4)

Збільшення концентрації немагнітної компоненти з 20 до 82 ат.% не впливає на фазовий склад зразків, але призводить до змін у їх кристалічній структурі. При збільшенні c_{Ag} відбувається зміна розподілу зерен магнітної компоненти у об'ємі зразка. На рисунку 3.3 наведені мікроснімки кристалічної структури композитних матеріалів (Cu+Ag)/П за $c_{Ag} = 82, 60, 34$ та 26 ат.% до та після термообробки за температури 500 К. Як видно з рисунка 3.3, для зразків для зразки (Cu+Ag)/П з незначним вмістом немагнітної компоненти (до 35 ат.%) спостерігається зменшення середнього

розміру кристалів. Швидше за все це пов'язано зі збільшенням середньої кількості зерен магнітної компоненти з нанокристалічною структурою у об'ємі сформованого композитного матеріалу.

3.2 Динаміка формування композитних матеріалів на основі феромагнітних НЧ та провідної матриці (графену)

Аналіз сучасних методик отримання композитних матеріалів на основі феромагнітних наночастинок, нанесених на поверхню провідникового матеріалу (графену) показав, що при використанні методики спін-коатингу, можна змінювати характеристик поверхні магнітних і провідникових шарів. Однак, все ж таки найбільш ефективним для формування якісних суцільних шарів необхідно використовувати спеціальне обладнання, що дозволяє контролювати не тільки процес формування наноструктурованих шарів, а й процес їх подальшого переносу на підкладку. До таких методів відноситься метод Ленгмюра – Блоджетт. При цьому слід зауважити, що для формування композитних матеріалів, описаних на початку пункту, необхідною передумовою такі фактори: 1) присутність поверхню активних речовин різних типів; 2) розподіл наночастинок за розмірами; 3) властивості води (температура, кислотність); 4) характеристики обладнання при використанні методу Ленгмюра – Блоджетт.

Процеси формування масивів магнітних наночастинок та нанорозмірного мультишарового графену на поверхні води мають схожий характер. Це обумовлено у першу чергу тим, що розміри частинок у їх вихідному розчині є нанорозмірними. На першому етапі формування 2-D шару на поверхні води відбувається утворення кластерів НЧ із практично ідеальним характером сферичного пакування. На данному етапі це є найбільш енергетично вигідним станом (рис. 3.4). Як видно з рунка 3.4, сформовані кластери магнітних металевих НЧ мають переважно округлу форму. На нашу думку, формування кластеру сферичної форми із

наночастинок обумовлено тим, що такі кластери прагнуть мінімізувати свою поверхневу. Також треба враховувати дію сил поверхневого натягу води, які залишають їх на поверхні рідини у горизонтальній площині, не дозволяючи НЧ утворити сферичну форму.

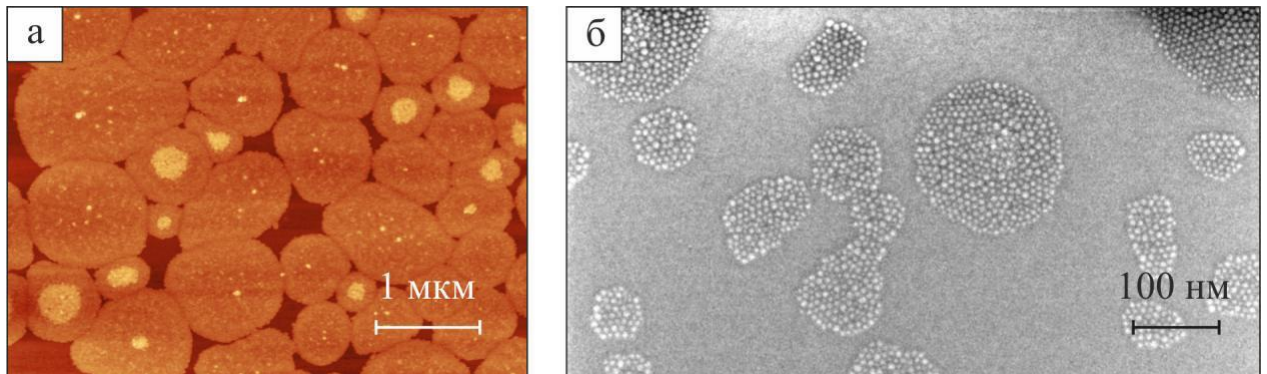


Рисунок 3.4 – Зображення топології поверхні масивів магнітних наночастинок на першому етапі формування, отримані за допомогою атомно-силової (а) та растрової електронної мікроскопії (б)

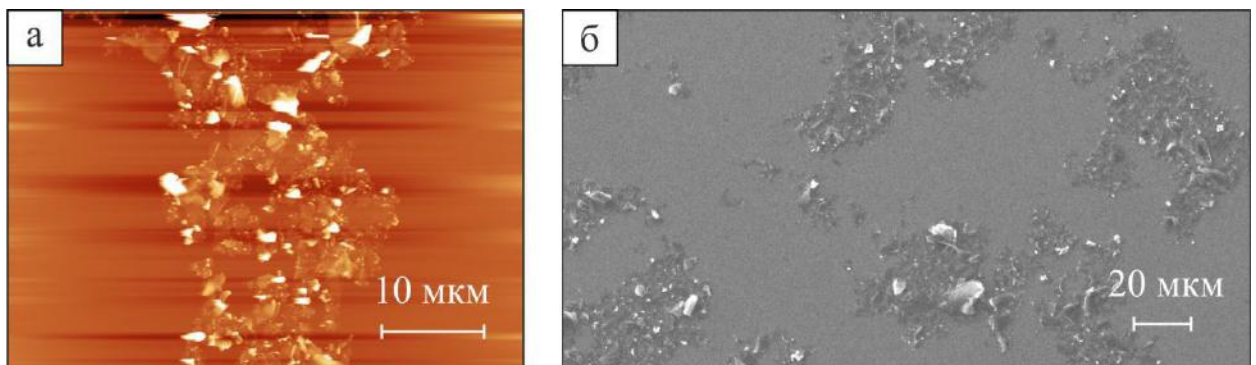


Рисунок 3.5 – Зображення топології поверхні мультишарового графену на першому етапі формування, отримані за допомогою атомно-силової (а) та растрової електронної мікроскопії (б)

Дуже схожі процеси відбуваються і при формуванні шарів нанорозмірного графену, відрізняючись лише тим, що фрагменти МШГ мають неправильну геометричну форму. Це призводить до появи порожнин у

фрагментах МШГ. Таким чином, на початковому етапі агломерації МШГ формують неправильні геометричні форми або ланцюжки (рис. 3.5). Сформовані агломерації МШГ хаотично рухаються при незмінній кімнатній температурі поверхнею рідини, стикаються один з одним, що може спричинити їх часткову коалесценцію, а також незначну зміну розподілу агломерацій МШГ на поверхні води. Однак, острівцевий характер плівки при цьому зберігається. Наявність агломерацій мультишарового граферу на поверхні рідини призводить до змін у величині сил поверхневого натягу. Процес зміни величини сил поверхневого натягу супроводжується процесом стискання бар'єрів, оскільки система буде намагатися зменшити площу активної поверхні. Як результат відбувається зменшення відстані від одного острівця до іншого і відбувається утворення суцільного шару МШГ по всій поверхні води. Однак, слід зазначити, що навіть у тому випадку, коли відбувається формування майже суцільний шару графену, він зберігає свою острівцеву природу (рис. 3.6). Ці острівці, рухаються хаотично по поверхні води, характеризуються нерівномірним розподілом на поверхні підкладки, а це спричиняє появу порожнин та нашарувань у формі 2D дисків. Діаметр цих дисків буде зменшуватися при збільшенні кількості шарів. На рисунку 3.7 а схематично зображений які відбувається формування нашарувань при формуванні масивів НЧ. Його зображення зроблене з використанням методу високо роздільної атомно-силової мікроскопії – на рисунку 3.7 б.

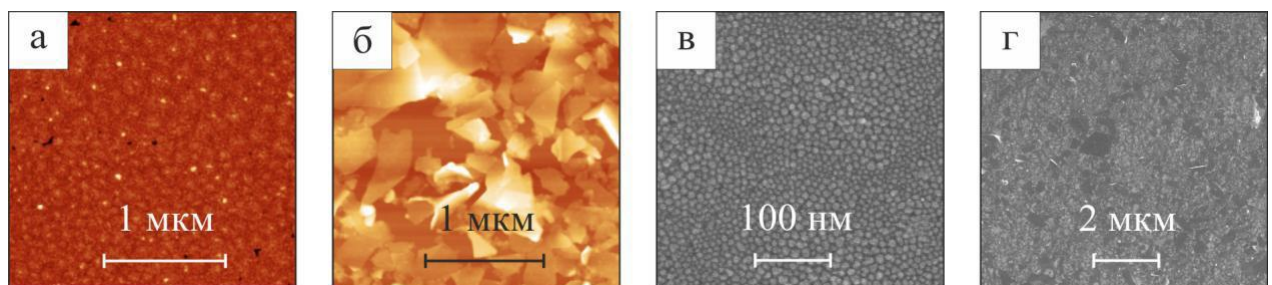


Рисунок 3.6 – АСМ та РЕМ зображення сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт моношарів металевих НЧ CoFe_2O_4 (а, в) та плівок МШГ (б, г)

Нашарування МШГ мають інший характер, що обумовлено фундаментальними відмінностями природи металевих наночастинок та графену. Навіть у випадку коли у процесі формування графену відбувається утворення моношару, процес стискання бар'єрів може продовжуватися, спричиняючи утворення стовпців мультишарового графену, орієнтованих перпендикулярно загальній поверхні. Такі стовпці отримали назву графенових наностінок [135, 136]. Особливістю цих графенових наностінок є те, що вони зберігають перпендикулярну орієнтацію до загальної поверхні і після розходження бар'єрів. Це пов'язано з тим, що графен характеризується високою гнучкістю (рис. 3.8). При формуванні композитних матеріалів на основі магнітних наночастинок, необхідно сформувати моношари рівномірно розподілені по поверхні. Це можна досягти тільки реалізуючи формування масивів наночастинок за певного значення сил поверхневого натягу.

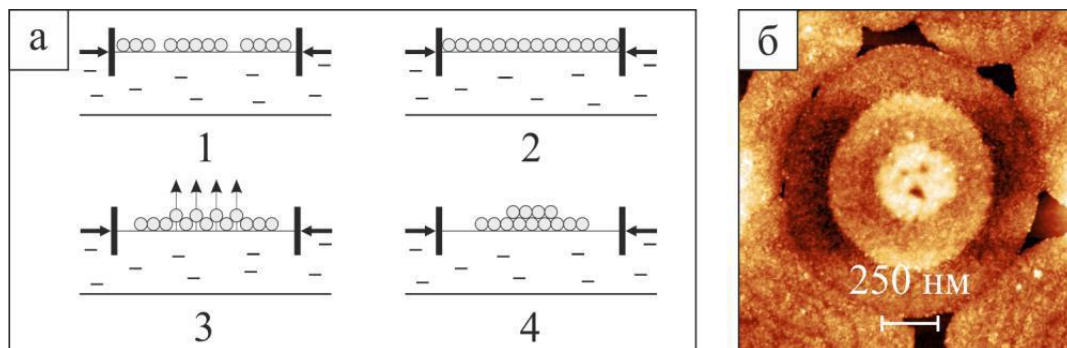


Рисунок 3.7 – Схема утворення нашарувань у формі 2D дисків (а) та їх зображення, отримані методом атомно-силової мікроскопії (б): 1 – формування кластерів на поверхні води ; 2 – формування суцільного шару; 3 і 4 – утворення нашарувань

Для розрахунку величини сили поверхневого натягу використовують ізотерми росту величини сили поверхневого натягу, яка була отримана у процесі стискання бар'єрів. Точка утворення моношару матеріалу, що

досліджується, на поверхні води отримала назву проекції мінімуму першої похідної на оригінальну ізотеру росту величини поверхневого натягу. Точка формування моношару матеріалу є індивідуальною для кожного типу матеріалу, тому розраховується окремо. На рисунок 3.9 наведено як проводилися розрахунки точки формування моношару на прикладі наночастинок CoFe_2O_4 , що були сформовані на поверхні води. Для моношару наочастинок CoFe_2O_4 точка формування дорівнює 24 мН/м, а для шару нанорозмірного МШГ – 35 мН/м.

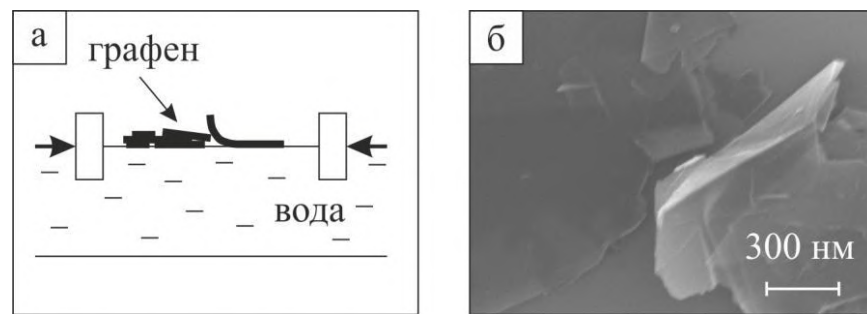


Рисунок 3.8 – Схема утворення графенових наностінок (а) та їх зображення, отримане методом растрової електронної мікроскопії (б)

При формуванні моношару для НЧ та шару МШГ досить часто у їх структурі виникають незаповнені ділянки. Саме за ці ділянки стають центрам можливого руйнування шару або зміни його структури у процесі осадження на підкладку. З метою зменшення кількості таких ділянок і підвищення якості шарів НЧ або МШГ, слід використовувати осциляційний механізм стискання бар'єрів. Рисунки 3.10 та 3.12 ілюструють відповідність етапів утворення шару металевих наночастинок або нанорозмірного мультишарового графену на поверхні води отриманим ізотермам зростання величини сили поверхневого натягу. На першому етапі формування шару (1) відбувається пропорційне зростання величина сили поверхневого натягу, яке поступово виходить на «сходінку» насичення (2).

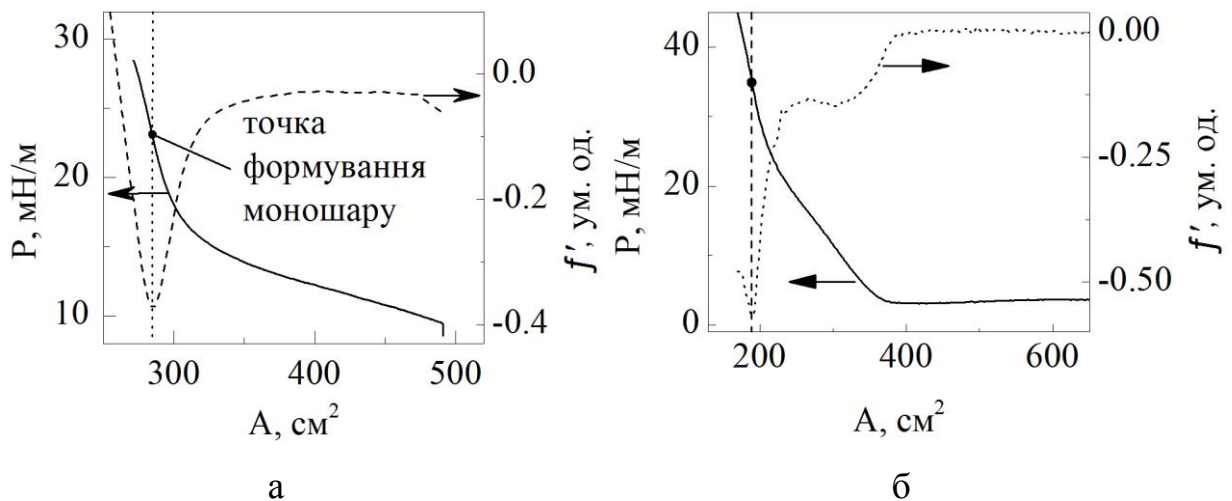


Рисунок 3.9 – Експериментальне визначення точки формування моношару наночастинок CoFe_2O_4 (а) та шару мультишарового графену (б) на поверхні води

«Сходи́нка» насичення говорито про, те що на поверхні води відбулося утворення моношару матеріалу. На даному етапі для підвищення якості наноструктурованого шару необхідно проводити декілька циклів стискання-розтискання, що мають осциляційний характер. При подальшому зменшенні площі активної поверхні відбувається утворення локальних острівцевих нашарувань.

При стисканні острівців відбувається збільшення їх розмірів і з'єднання з сусідніми острівцями, у наслідок чого на третій ділянці ізотерми відбувається різке зростання величини сили поверхневого натягу. Це пояснюється тим, що при зближенні острівців відбувається процес утворення нашарувань зповільнюється, оскільки він стає енергетично не вигідним.

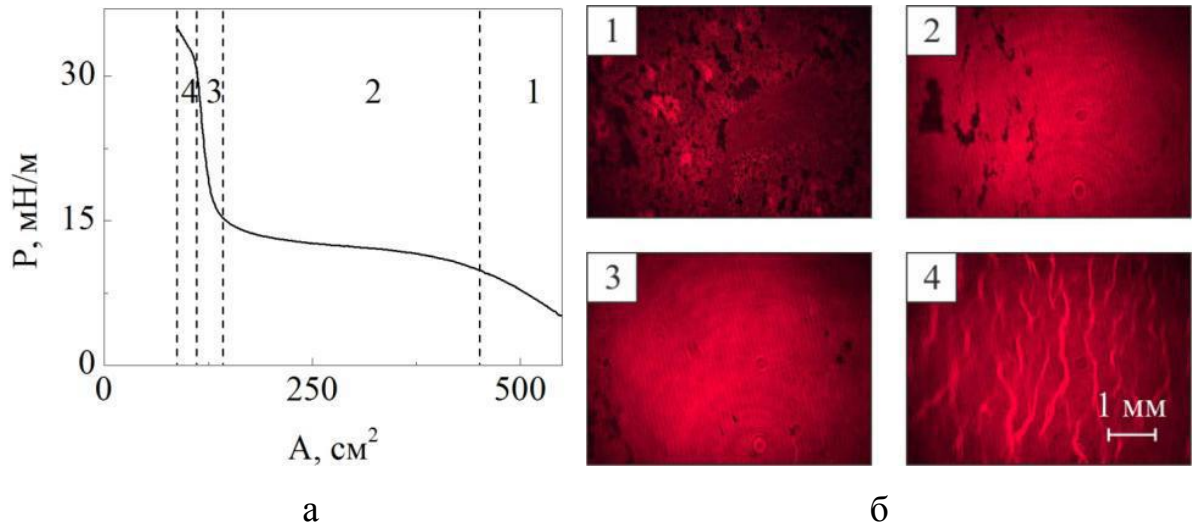


Рисунок 3.10 – Відповідність ізотерми зростання величини сили поверхневого натягу (а) до процесу формування моношару на частинок CoFe_2O_4 . На позиції (б) представлені мікрознімки стану поверхні наноструктурованого шару, отримані методом Брюстерівської мікроскопії, 1 і 2 – формування несучого шару; 3 – формування суцільного шару; 4 – суцільна плівка

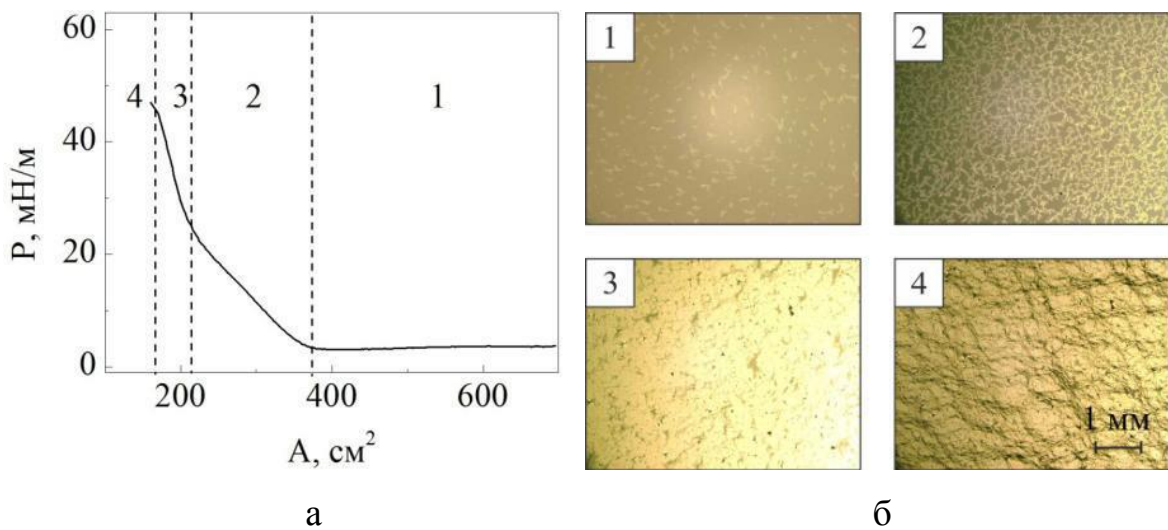


Рисунок 3.11 – Відповідність ізотерми зростання величини сили поверхневого натягу (а) до процесу формування шару МШГ. На позиції (б) представлені мікрознімки стану поверхні наноструктурованого шару, отримані методом оптичної мікроскопії. 1 – острівцева структура; 2 – мережі; 3 – формування суцільного шару; 4 – суцільна плівка

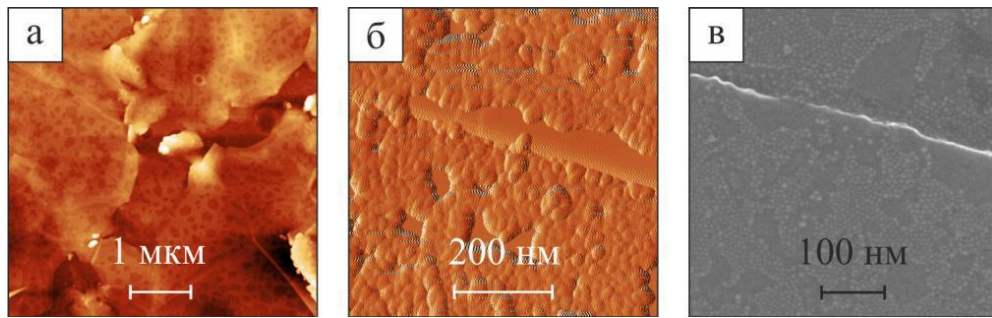


Рисунок 3.12 – Зображення поверхні сформованого масиву магнітних наночастинок CoFe_2O_4 на поверхні нанорозмірного графену з використанням методу спін-коатингу за швидкість обертання 10 об/с та за концентрації 100 мкг/мл: (а, б) – атомно-силова мікроскопія, (б) – растрова електронна мікроскопія

При формуванні композитних матеріалів на основі наночастинок і нанорозмірного графену існують обмеження, які стосуються черги формування шарів композитних матеріалів МШГ/НЧ або НЧ/МШГ використовуючи тільки метод Ленгмюра – Блоджетт. Це пов'язане з тим, що енергія моношару НЧ, які намагаються утворити сферичну форму контактуючи з гідрофобною поверхнею, недостатня для утримання сил поверхневого натягу. Як результат, не можна сформувати якісний моношар НЧ на поверхні МШГ. У той же час сформовані шари нанорозмірного графену володіють необхідною енергією для утримання сил поверхневого натягу. Це дозволяє реалізувати процес осадження масивів НЧ та шарівграфену при формуванні на різні типи поверхонь, навіть гідрофобні.

Виходячи із цього, формування композитних матеріалів на основі наночастинок і нанорозмірного графену проводилося шляхом використання двох методик: спін-коатингу (для формування моно шарів НЧ) і Ленгмюра – Блоджетт (для формування шарів нанорозмірного МШГ). Таким чином, було сформовано композитні матеріали типу НЧ/МШГ/П, МШГ/НЧ/П та МШГ/НЧ/МШГ/П. На рисунку 3.12 наведено зображення поверхні сформованого масиву магнітних наночастинок CoFe_2O_4 на поверхні

нанорозмірного графену з використанням методу спін-коатингу за швидкість обертання 10 об/с та за концентрації 100 мкг/мл. За даних параметрів, металеві магнітні НЧ вкрили поверхню шару МШГ на 80%.

3.3 Аналіз АСМ-зображень масивів наночастинок як складових компонент композитних матеріалів

Метод атомно-силової мікроскопії це метод, який дозволяє отримати 3D-зображення морфології поверхні композитних матеріалів та визначити реальні розміри кристалітів або НЧ, впроваджених у різні типи магнітних і немагнітних матриці, у вертикальній площині. Одним з небагатьох недоліків цього методу є роздільну здатність, яка впливає на якість зображення, та не дозволяє з високою ступеню точності дослідити нанорозмірних об'єктів, розміри яких не перевищують десятки нанометрів. Одним з найважливіших факторів, що визначають роздільну здатність даного методу та якість зображення, в цілому, стають геометричні параметри скануючого зонду.

При дослідженні композитних матеріалів методом АСМ виникає явище «конволюції». Причиною його виникнення є те, що вістря зонда має неідеальну форму та скінченні розміри. Зображення, яке спостерігається на екрані приладу це результат накладання функцій виду $z(x,y)$. Ці функції описують не тільки форму поверхні зразка, алу й форму зонда. Накладання функцій виду $z(x,y)$ викликає спотворення форми досліджуваного об'єкта і проявляється у збільшенні його розмірів на зображенні відносно реальних. Пояснення цього явища схематично наведене на рисунку 3.13. Аналізуючи рисунок 3.13, слід зазначити, що інтерпретація АСМ-зображень ускладнюється у тому випадку, коли розміри об'єктів, що досліджують співрозмірні з розмірами зонду. Ефект конволюції впливає на точність вимірювання і горизонтальних, і вертикальних розмірів.

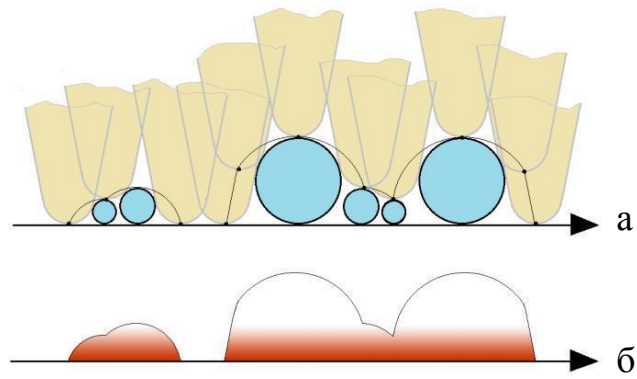


Рисунок 3.13 – Схематичне зображення траєкторії руху зонду атомно-силового мікроскопу АСМ при скануванні поверхні масиву наночастинок (а) та профіль отриманого рельєфу зразка на зображенні (б)

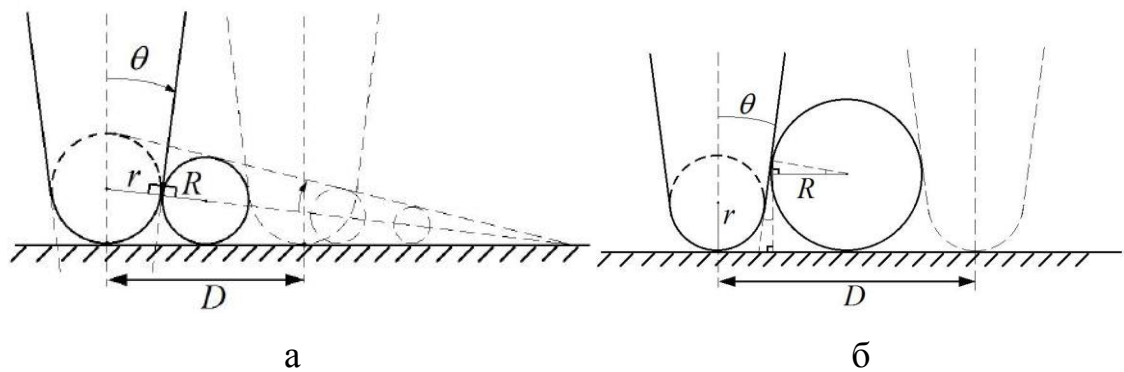


Рисунок 3.14 – Зображення геометричних моделей, які були використані при розрахунках розмірів НЧ сферичної форми: радіус НЧ R більший за радіус вістря зонда атомно-силового мікроскопу r (а); (б) $R < r$

Для правильної оцінки реальних розмірів об'єктів проводяться додаткові розрахунки за відомими геометричними моделями. Для спрощення аналізу, припускається, що вістря зонда має сферичну форму, при цьому сам зонд характеризується кутом θ при вершині (рис. 3.14 а). Також необхідно враховувати, що радіус R досліджуваних об'єктів, які мають сферичну форму, може бути меншим за радіус кривизни зонда АСМ r . У цьому разі внесок конволюції при вимірюванні горизонтальних розмірів НЧ D

визначається радіусом вістря зонда. Жійсний радіус НЧ буде розраховуватися за співвідношенням:

$$R = \frac{D^2}{16r}, \quad (3.1)$$

де R – радіус наночастинки, що розраховується за даним співвідношенням;
 r – радіус зонда атомно-силового мікроскопа;
 D – діаметр НЧ на АСМ-зображенні.

Обмеження у використанні даної модулі пов'язані з тим, що радіус НЧ не може перевищувати деяке граничне значення $R_{гр}$. $R_{гр}$ – радіус сфери, яка вписана в конус, що відсікається нижньою точкою зонда атомно-силового мікроскопу, та представляє собою уявне продовження його форми.

У тому випадку, коли радіус НЧ більший за радіус вістря зонда (рис. 3.14 б), з поверхнею взаємодіє не тільки вістря зонду, а й його бічна поверхня. Для оцінки реальних розмірів об'єкту сферичної форми у даному випадку можна, використавши таке співвідношення [137]:

$$R = \frac{D \cdot \cos \theta}{2(1 + \sin \theta)} - r \frac{1 - \sin \theta}{1 + \sin \theta}, \quad (3.2)$$

де θ – кут при вершині вістря зонду.

Аналіз останнього виразу, свідчить про той факт, що на виміряні розміри об'єкту будуть впливати не тільки радіус кривизни зонда, а й кут при вершині. Рисунок 3.15 ілюструє як функції, що описуються рівняннями (3.1) і (3.2), відображаються на координатній площині (3.2) ($r = 10$ нм, $\theta = 15^\circ$). Згідно рисунку 3.15, вибір моделі для розрахунку визначається точкою дотику кривих з координатами ($D_{гр}$; $R_{гр}$). Спільний розвиток виразів (3.1) та

(3.2) дозволяє отримати співвідношення для визначення та провівши певні перетворення координат $D_{гр}$ і $R_{гр}$:

$$R_{сп} = \left(\frac{\cos \theta}{1 + \sin \theta} \right)^2 r, \quad (3.3)$$

$$D_{сп} = \frac{4r \cdot \cos \theta}{1 + \sin \theta}. \quad (3.4)$$

Провівши розрахунки, отримуємо, що $R_{гр} = 5,93$ нм, а $D_{гр} = 30,79$ нм. Це повністю узгоджується графіком, представленим на рисунку 3.15, і дозволяє використати дані моделі для аналізу поверхонь масивів наночастинок Co, отриманих методом атомно-силової мікроскопії.

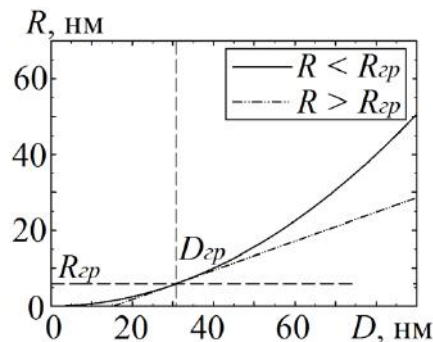


Рисунок 3.15 – Залежність радіуса наночастинки, розрахованого за співвідношеннями (3.1) та (3.2), у залежності від діаметру НЧ на зображеннях, отриманих методом атомно-силової мікроскопії

Попередню обробку знімків поверхні зразків та визначення геометричних розмірів наночастинок проводилося з використанням програмного забезпечення Gwyddion 2.26. За вихідні дані були використані ділянки на зображенні розмірами від $0,5 \times 0,5$ мкм до 1×1 мкм. Програмне середовище LabVIEW 10.0 дозволило провести моделювання структури поверхні наночастинок та визначити їх розміри за співвідношеннями,

описаними вище. Паспортні дані зонду приладу АСМ Bruker TESPA були використані при розрахунках. Згідно паспортним даним $\theta = 15^\circ$, $r_{\text{ном}} = 8$ нм та $r_{\text{max}} = 12$ нм. Зауважимо, що внаслідок взаємодії зонду з поверхнею зразка, його вістря може призводити до зміни його форми. Також, згідно [138], навіть нові зонди можуть мати радіус кривизни більший за заявлений виробником.

Рисунок 3.16 ілюструє приклади зображень наночастинок Со, отриманих методом атомно-силової мікроскопії, при різних збільшеннях.

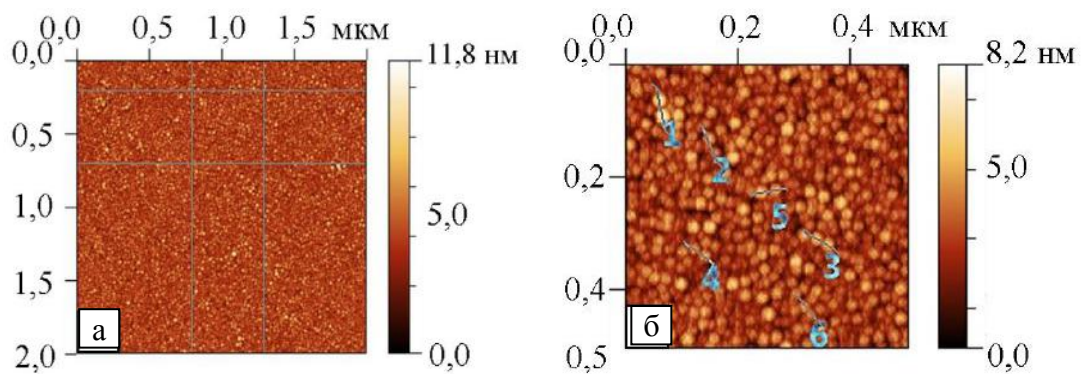


Рисунок 3.16 – Топологія поверхні масивів наночастинок, отримана методом атомно-силової мікроскопії (а) та збільшена ділянка її ділянка (б)

Рисунок 3.17 ілюструє як залежить розрахунковий радіус (а) та висота (б) НЧ від ефективного діаметру, визначеного методом атомно-силової мікроскопії. На вставках представлені гістограми розмірів частинок враховуючи кривизну зонду. Відмітимо, що вклад конволюції у даному випадку у вертикальні розміри НЧ незначний [137, 138], у наслідок чого зображення згладжується, а висота об'єкту зменшується. Однак, незважаючи на це, помітна невідповідність діаметра наночастинок до їх висоти, що пов'язано з недосконалістю форми НЧ (їх форма не сферична, а еліптична або напівсферична).

Як відмічалось раніше, морфологія масивів НЧ характеризується наступними ефективними радіусами: максимальним r_{max} , мінімальним r_{min} ,

середнім $r_{\text{сер}}$ та найбільш імовірним. Дані параметри для зразка, представленого на рисунку на рисунку 3.16 при радіусі зонда 12 нм відповідно становлять 2,7; 21,0; 10,6 і 16,3 нм. Для висоти НЧ h були отримані такі ж параметри, які становили 1,5; 10,5; 5,4 та 3,6 нм.

Рисунок 3.17 ілюструє залежність розрахункового діаметру та висоти НЧ від діаметру на АСМ-зображенні.

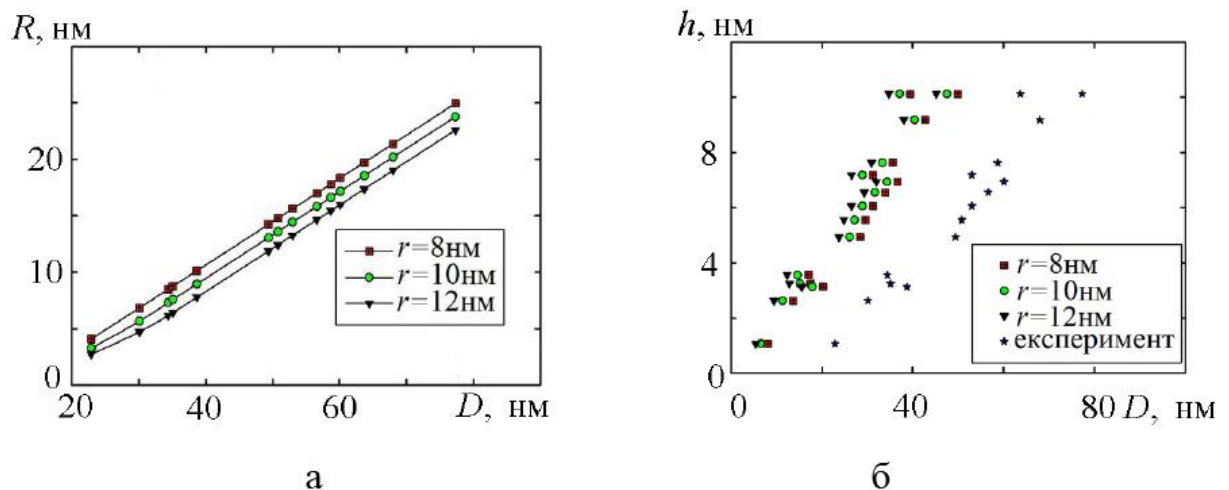


Рисунок 3.17 – Залежність розрахункового діаметру (а) та висоти НЧ (б) від діаметру на АСМ-зображенні

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що середнє значення висоти наночастинок від 4 до 8 разів менше від їх середнього ефективного радіусу.

Отже, наведені вище теоретичні моделі, дають можливість визначити дійсний розмір окремої частинки, хоча в дійсності відстань між сусідніми наночастинками може виявитися менше ніж радіус кривизни зонду атомно-силового мікроскопу. З рисунка 3.16 б видно, що НЧ знаходяться достатнього близько.

У роботі [137] була розроблена модель, яка аналітичним чином дає можливість оцінити величину радіусу НЧ сферичної форми, які знаходяться на незначній відстані. Апробація моделі, запропонованої у роботі [137], на випадок НЧ Со (рис. 3.16) показала, що радіус наночастинок, розрахований

за даною моделлю має значення більші за їх розмір на зображенні. Отже, отримані результати не мають фізичного змісту. Пояснюється це тим, щореальні НЧ у масиві не щільно прилягають, а знаходяться на деякій відстані одна від одної.

3.4 Електрофізичні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Розглянемо результати досліджень електрофізичних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал (Pу+Ag)/П у залежності від концентрації немагнітної компоненти. Приклади температурних залежностей $\rho(T)$ та $\beta(T)$ для композитних матеріалів при $c_{Ag} = 26, 48$ і 77 ат.% наведені на рисунку 3.18. Їх характер обумовлений такими процесами, що відбувається в об'ємі плівкових зразків: необоротне зменшення величини питомого опору на першому циклі нагрівання пов'язано з процесами рекристалізації та заліковування дефектів, які призводять до зростання рухливості електронів вздовж плівкового зразка та знижує ймовірність розсіювання електронів на межах зерен та домішках. Подальший процес охолодження спричиняє появу типової для металів температурної залежності питомого опору (спостерігається зменшення величини ρ за лінійним законом у процесі охолодження композитного матеріалу до 300 К).

Температура, за якої під час першого циклу термообробки спостерігається мінімальне значення величини ρ на графіку $\rho(T)$, означається як температура заліковування дефектів (T_d). На величину даної температури будуть впливати не тільки процес заліковування дефектів та процес рекристалізації, а й технологічні параметр, у першу чергу швидкість осадеження. Відмітимо, що лінійна залежність питомого опору від температури зберігається і на другому циклі охолодження, що свідчить про завершення термостабілізаційних процесі у системі (Pу+Ag)/П. На температурній залежності ТКО, розрахованої за другим циклом

оохолодження, спостерігається залежність $\beta \sim 1/T$, тобто при збільшенні температури відбувається поступове зменшення величини β (вставки на рис. 3.18). При цьому зміна концентрації c_{Ag} від 26 до 77 ат.% не вносить змін у загальних характер залежностей $\rho(T)$.

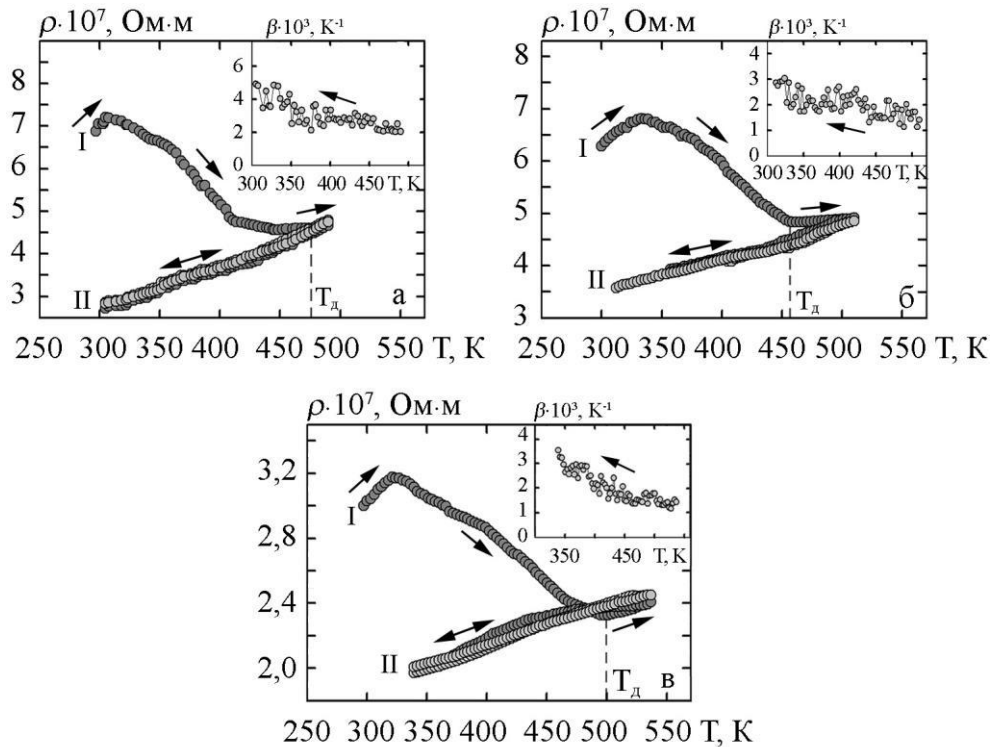


Рисунок 3.18 – Залежність питомого опору та ТКО (на вставках) від температури для композитного матеріалу (Pu+Ag)/П, товщина якого становить 55 нм за $c_{Ag} = 26$ (а), 48 (б) та 77 ат.% (в) для двох циклів «нагрівання↔охолодження»

Слід відмітити, що питомий опір невідпалених зразків у незалежності від концентрації компонент має величину порядку 10^{-7} Ом·м, що пов'язано з високою дефектністю зразків, отриманих методом одночасної конденсації компонент. Величина β у всіх зразків має порядок 10^{-3} К⁻¹.

Узагальнені концентраційні залежності величини питомого опору та термічного коефіцієнту опору представлені на рисунку 3.19 а, із якого витікає, що додавання до складу системи (Pu+Ag)/П атомів срібла у діапазоні

концентрації $c_{Ag} = 26-48$ ат.%. призводить до зростання величини питомого опору ($\rho(Pu+Ag) = 2,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $c_{Ag} = 48$ ат.%) у порівнянні з даними для одношарових плівок пермалою товщиною 55 нм $\rho(Pu) = 2,0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. При збільшенні вмісту немагнітного матеріалу спостерігається різке зменшення ρ до питомого опору одношарової плівки Ag(55)/П, яка становить $1,7 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Це пов'язано з тим, що при $c_{Ag} = 63-85$ ат.% кристаліти магнітного матеріалу все менше і менше стримують ріст кристалітів немагнітного Ag у процесі конденсації термообробки. Про це свідчать результати дослідження кристалічної структури зразків системи (Pu+Ag)/П, представлені вище.

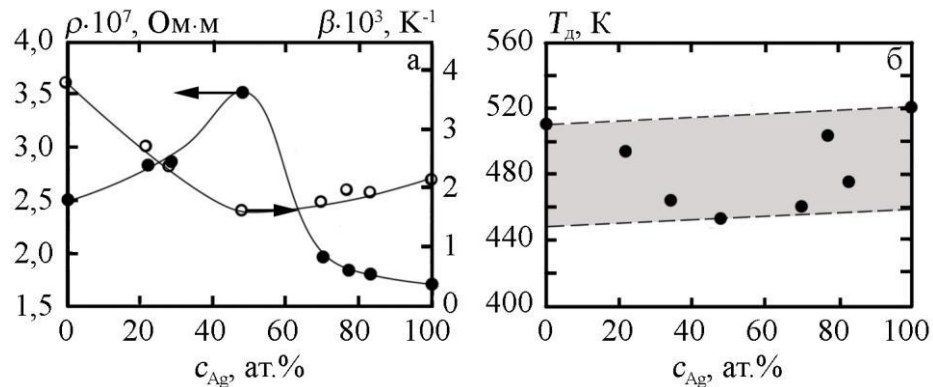


Рисунок 3.19 – Концентраційні залежності питомого опору ρ і термічного коефіцієнту опору β (а) та температури заліковування дефектів T_d (б) для композитних матеріалів (Pu+Ag)/П

Для термічного коефіцієнту опору характерним є поступовий спад на концентраційній залежності при додаванні атомів Ag з концентрацією до 50 ат.%, при якій фіксується, хоч і не такий виражений у порівнянні з даними для питомого опору, мінімуму $\beta = 1,8 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹ (рис. 3.19а).

Таким чином, залежно від концентрації компонент композитних матеріалів на основі Pu та Ag, змінюється середня концентрація та тип структурних дефектів (вакансій, дефектів пакування, меж зерен). При $c_{Ag} < 50$ ат.% структура системи в цілому є нанорозмірною з середнім

розміром кристалітів 5 нм, а основним механізмом заліковування дефектів є процес заліковування вакансій атомами N, O, C, H із залишкової атмосфери і частково атомами Ag. При зростанні вмісту атомів Ag відбувається збільшення середнього розміру кристалітів та збільшення концентрації зерен з дефектами пакування. У результатів в діапазоні c_{Ag} від 20 до 50 ат.% відбувається перехід від структури з переважаючими дефектами типу вакансійних комплексів до структури, для якої характерні дефекти пакування. Концентраційна залежності T_d (рис. 3.19б) має нелінійний характер, що пов'язано із заліковуванням дефектів (вакансійних комплексів та дефектів пакування) і частково рекристалізаційними процесами. Хоча цей висновок не підтверджений експериментально і носить гіпотетичний характер, він дозволяє якісно пояснити результати представлені на рисунку 3.19 б.

4 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Магніторезистивні та магнітні властивості композитних матеріалів типу ферромагнітний метал-немагнітний метал

Пермалоевий сплав $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (Py) віноситься до добре магнітом'яких ферромагнітних матеріалів, магнітні властивості яких є добре вивченими. Низьке значення коерцитивної сили, велика намагніченість насичення та висока магнітна сприйнятливність – це магнітні параметри, завдяки яким пермалоевий сплав $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ широко використовується при реалізації різних технологій магнітного запису, а також як чутливий елемент сенсорів магнітного поля [119, 139-140]. Галузі практичного застосування пермалоевого сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ можуть бути суттєво розширені шляхом додавання до його складу третього компоненту. Наприклад, формування на його основі композиційного матеріалу з додавання атомів Tb дозволяє збільшити динамічне загасання намагніченості плівок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ [141]. Додаванням атомів Ag до складу ферромагнітного сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ дозволяє сформувати композиційний матеріал, у якому проявляється явище гігантського магнітоопору. У даному випадку походження ГМО ефекту пов'язано з процесами спін-залежного розсіювання на межі подулу ферромагнітна наночастинка/немагнітна матриця. При цьому існує тісний взаємозв'язок між концентрацією магнітної компоненти, її розподілом в об'ємі немагнітної матриці та величиною ефекту ГМО [142].

У більшість експериментальних робіт, присвячених дослідженню композиційних матеріалів на основі Py та Ag, вивчалися системи загальною товщиною більше ніж 100 нм [77, 80, 90]. Однак, сучасний розвиток електроніки характеризується переходом до нанорозмірного рівня при виготовленні компонентів електронних пристроїв. Як наслідок це стимулює дослідження тонко плівкових матеріалів, загальна товщина яких не перевищує 100 нм. Також, однією з проблем, яка вирішується й сьогодні при

формуванні функціональних елементів, залишається проблема пошуку матеріалів з високою температурною стабільністю магнітних параметрів. Композиційні матеріали, сформовані на основі Pu та Ag характеризуються лінійною зміною величини питомого опору у зовнішньому магнітному полі, малим значенням термічного коефіцієнту опору та задовільною температурною стабільністю.

Як показала аналіз літературних джерел [61, 143, 144], композиційні матеріали на основі пермалоєвих сплавів Ni_xFe_{1-x} та благородних металів можуть проявляти як ізотропний, так і анізотропний магніторезистивні ефекти, величина яких залежить від умов формування, методу формування, товщини, композиційного складу, температур термообробки та вимірювання.

Згідно наших досліджень магніторезистивні властивості композиційних матеріалів, сформовані на основі пермалою $Ni_{80}Fe_{20}$ шляхом додавання атомів Ag з концентрацією від 20 до 82 ат.%, залежать від концентрації немагнітної компоненти. Приклад польових залежностей магнітоопору для поздовжньої та поперечної геометрії вимірювання, виміряні за кімнатної температури, для композиційних матеріалів $(Pu+Ag)/P$ після конденсації та різного композиційного складу представлені на рисунку 4.1. У випадку незначних концентрацій c_{Ag} , як і очікувалося, проявляється анізотропний магніторезистивний ефект, який залежить від взаємної орієнтації векторів намагніченості та густини u зразку [145], та є однією з особливостей ферромагнітного сплаву $Ni_{80}Fe_{20}$ [146-148]. З рисунка 4.1а видно, що додавання атомів Ag незначної концентрації спричиняє формування польових залежностей МО з гістерезисом та без насичення. При збільшенні концентрації атомів Ag до 32 ат.%, форма польових залежностей магнітоопору змінюється, але пряма та зворотня ділянки все ще не перекриваються. Тим не менш, кількість ізольованих магнітних наночастинок зростає, що спричиняє зростання ефективності спін-залежного розсіювання, і, як наслідок, зростання амплітуди МО. Подальше збільшення концентрації немагнітної компоненти c_{Ag} до 60 ат.% дозволяє отримати

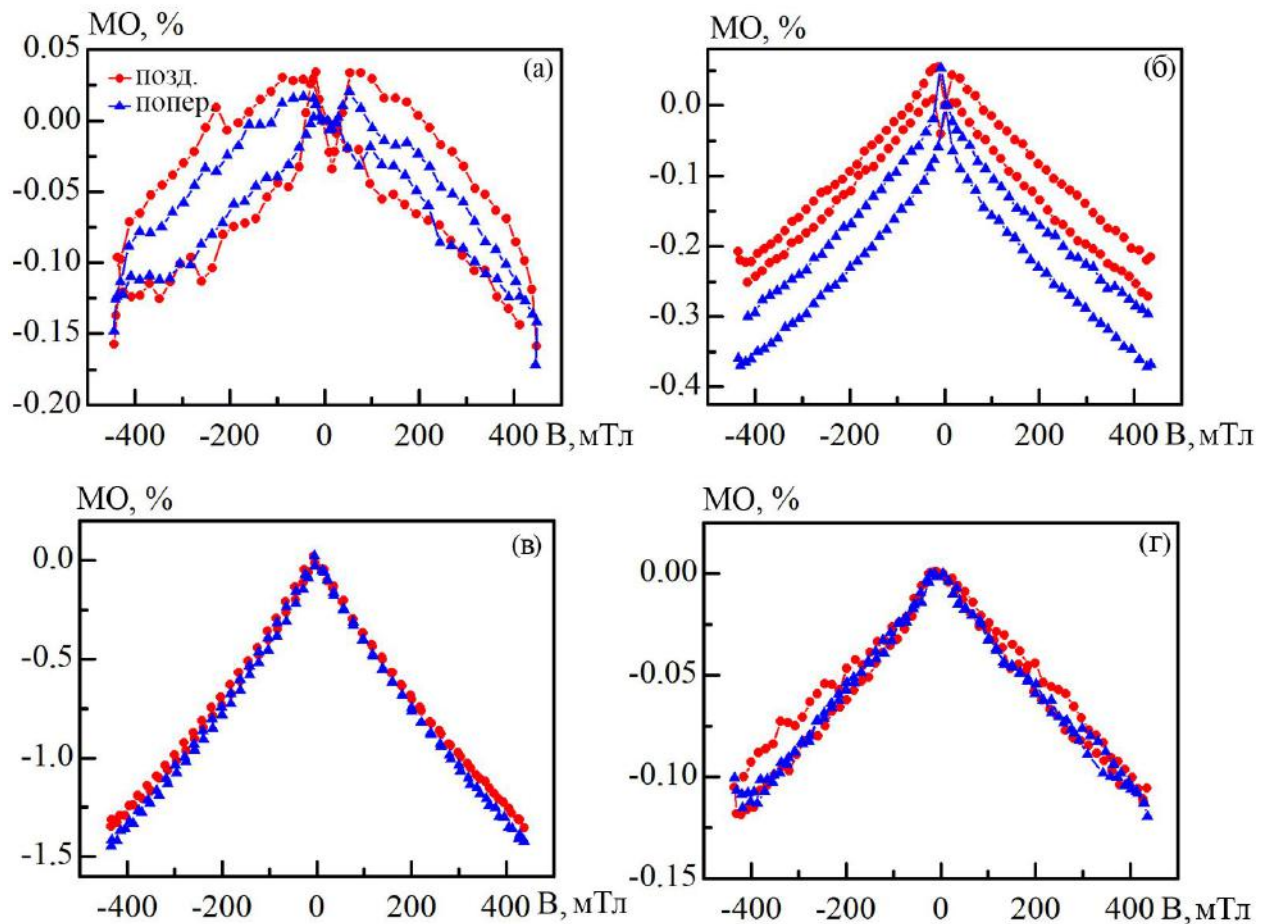


Рисунок 4.1 – Польові залежності магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній геометріях вимірювання для композиційних матеріалів (Pu+Ag)/П за $c_{Ag} = 20$ (а), 32 (б), 60 (в) та 78 ат.% (г) товщиною $d = 55$ нм

польові залежності МО у поздовжній та поперечній геометрії, які фактично співпадають, без гістерезису, та з фактично лінійною залежністю величини МО при збільшенні індукції зовнішнього магнітного поля до 500 мТ. У даному випадку, зростання кількості ізольованих магнітних наночастинок призводить до зміни ширини провідних каналів між ними до величини, за якої ймовірність розсіювання електронів на немагнітних зернах зменшується, а ефективність процесу розсіювання електронів на магнітних інтерфейсах та в об'ємі магнітних наночастинок зростає та стає переважаючою. Отже, має місце ізотропний характер магнітоопору у площині плівки. Для свіжосконденсованих композитних матеріалів (Pu+Ag)/П за $c_{Ag} = 78$ ат.%, гістерезис польових залежностей магнітоопору не

спостерігається, однак амплітуда магнітоопору падає і стає меншою за 0,1 %. Відмітимо, що насичення магнітоопору не спостерігається у полях до 500 мТ для всіх досліджуваних композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П. Така поведінка підтверджує той факт, що кристалічна структура досліджуваних композиційних матеріалів складається з ізольованих феромагнітних наночастинок, що сприяє появі магніторезистивного ефекту у відносно високих магнітних полях за кімнатної температури.

Концентраційна залежність величини магнітоопору, вимірної у поздовжній та поперечній геометріях за кімнатної температури наведена на рисунку 4.2. Було встановлено, що амплітуда МО, виміряного у поздовжній та поперечній геометрії, несуттєво зростає при збільшенні концентрації немагнітної компоненти у діапазоні від 20 до 52 ат.%, після чого різко збільшується та стає максимуму у 1.45% за $c_{Ag} = 60$ ат.%. При подальшому збільшенні концентрації немагнітної компоненти призводить до монотонного зменшення амплітуди МО, вимірної як поздовжній, так і поперечній геометріях. Дані отримані у даній роботі, близьки до результатів наведених у літературі для композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П, сформованих методом одночасної конденсації компонент у вакуумі [55, 147].

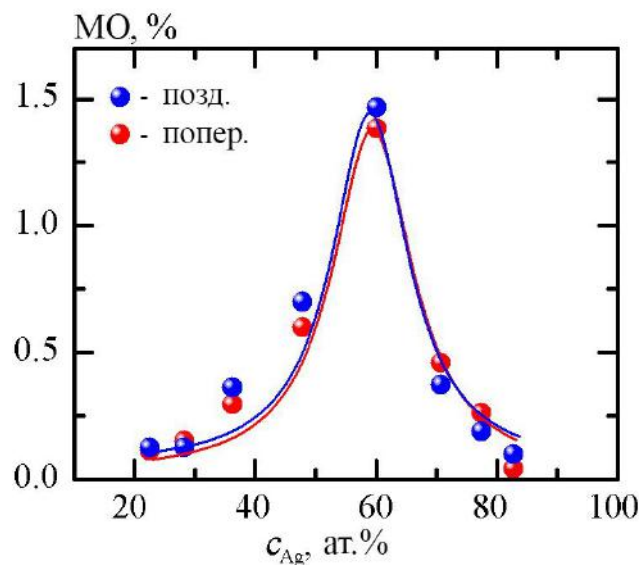


Рисунок 4.2 – Концентраційна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту, виміряного у поздовжній та поперечній геометрії, для свіжо сконденсованих композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П товщиною 55 нм

Рисунок 4.3 представляє польові залежності для поздовжнього та поперечного магнітоопору для термооброблених за температури 400, 500, 600 та 700 К композитних матеріалів (Pу+Ag)/П. Відмітимо, що на рисунку 3.3 представлені дані для системи за $c_{Ag} = 60$ ат.%, у зв'язку з тим, що максимальне значення МО було отримана за даної концентрації. Отже, як можна бачити з рисунку 4.3, у процесі термообробки з польовими залежностями магнітоопору композитних матеріалів (Pу+Ag)/П відбуваються наступні зміни. По-перше, ізотропний характер залежностей МО(В) після відпалювання за темепратер 400 та 500 К зберігається, а амплітуда ефекту зростає до 1,55 та 1,82 %, відповідно. Оскільки в системі зберігається

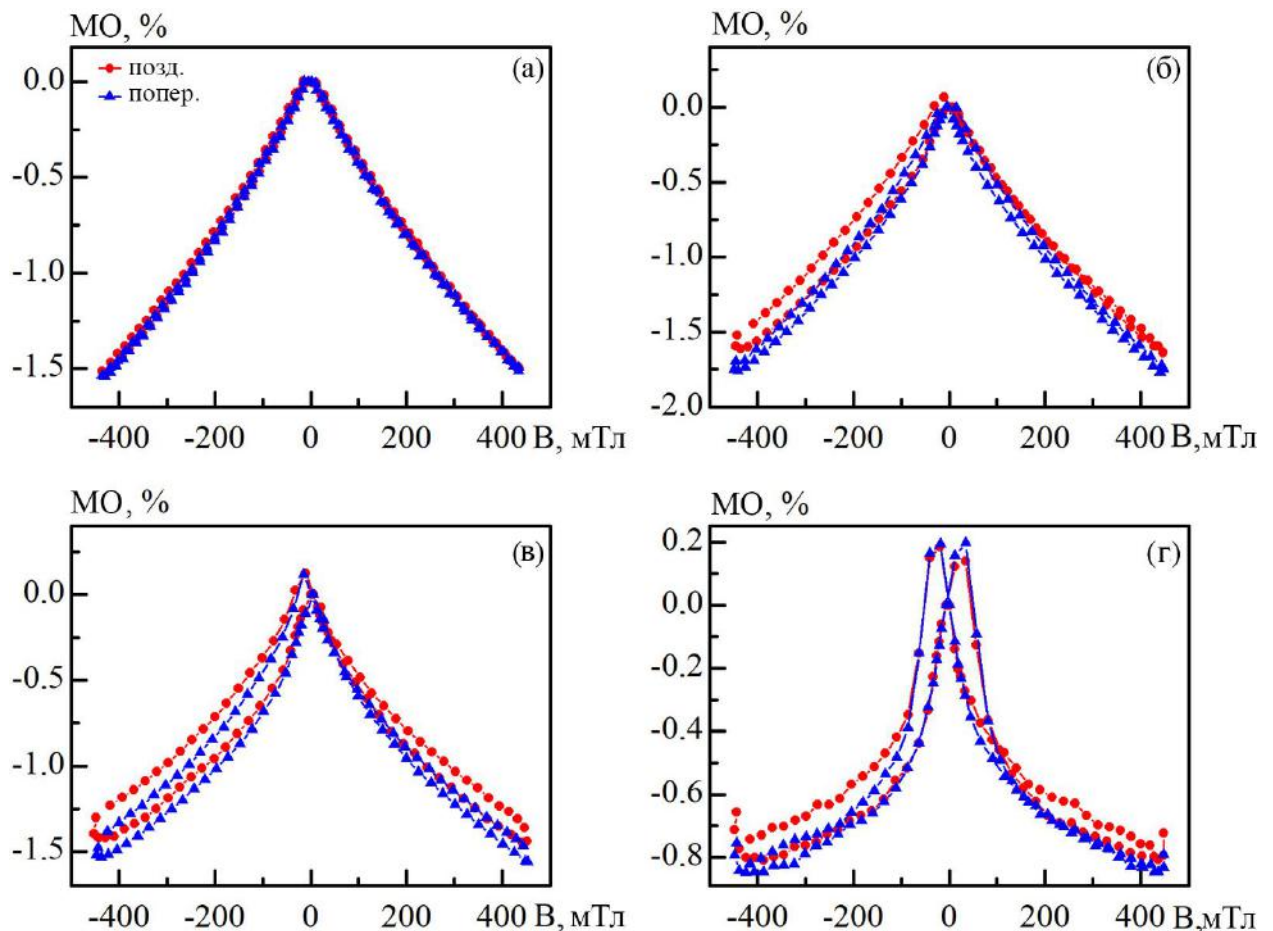


Рисунок 4.3 – Польові залежності магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній гаметріях вимірювання для композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П після термообробки за температур 400 (а), 500 (б), 600 (в) та 700 К (г) за

$$c_{Ag} = 60 \text{ ат.}\% \text{ та } d = 55 \text{ нм}$$

двофазний стан ГЦК-Ag + ГЦК-Ni₃Fe, то, однією з причин зростання амплітуди МО є зростання розміру магнітних зерен та формування магнітних областей з феромагнітним упорядкуванням [148]. Це призводить до збільшення ймовірності спін-залежного розсіювання та, як результат, до зростання величини магнітоопору. По-друге, збільшення температури обробки до 600 К, хоч не призводить до змін у формі польових залежності МО (вони залишаються ізотропними), але спричиняє поступове падіння амплітуди магніторезистивного ефекту. Така поведінка пов'язана зі зміною кристалічної структури зразків, послабленням ролі спін-залежного розсіювання та посиленням ефективності електрон-фононного розсіювання. Зростання ймовірності електрон-фононного розсіювання перешкоджає проходженню електронів від одного феромагнітного зерна до іншого [149]. По-третє, подальше збільшення температури відпалювання до 700 К призводить до змін у формі залежності МО(*B*) та появи коерцитивності та насичення (рис. 4.3г). Це вказує на те, що магнітний стан феромагнітних зерен змінився і відбулося формування багато доменної структури.

Узагальнююча температурна залежність поздовжнього та поперечного магнітоопору для інтервалу температур $T_B = 300-900$ К представлена на рисунку 4.4. Згідно з рисунком 4.4, суттєве падіння величини МО відбувається у процесі високомпературного відпалювання до 900 К. Однак, при цьому магніторезистивний ефект повністю не зникає. Інтенсивні процеси взаємної дифузії атомів стимулюють коалесценцію феромагнітних зерен та збільшення областей, що мають багато доменну структуру, по всьому об'єму зразка. Отже, після високотемпературно відпалювання стає подібним до того, що має місце у масивних магнітних структурах.

Для кращого розуміння поведінки магнітоопору у процесі термообробки, необхідно проаналізувати температурну залежність величини питомого опору ρ та $\Delta R_{\max} = R(B_0) - R(B_{\max})$ (рис. 4.5). Для побудови температурної залежності питомого опору, були використані дані величини ρ , виміряні після відпалювання зразка до за даної температури та відповідного

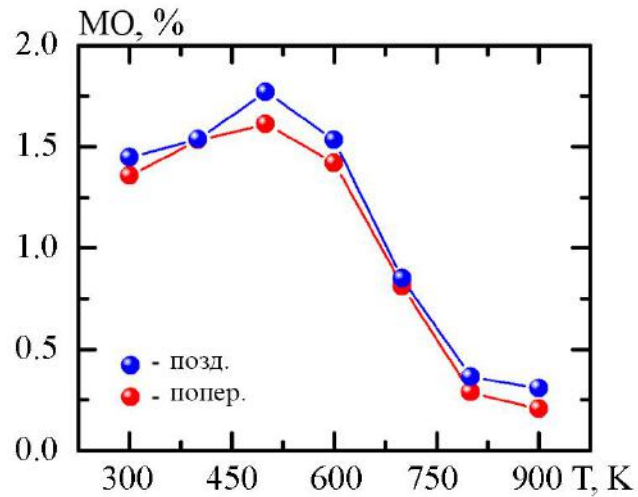


Рисунок 4.4 – Температурні залежності величини магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній геометрії для композитних матеріалів (Py+Ag)/PI за $c_{Ag} = 60$ ат.% та $d = 55$ нм

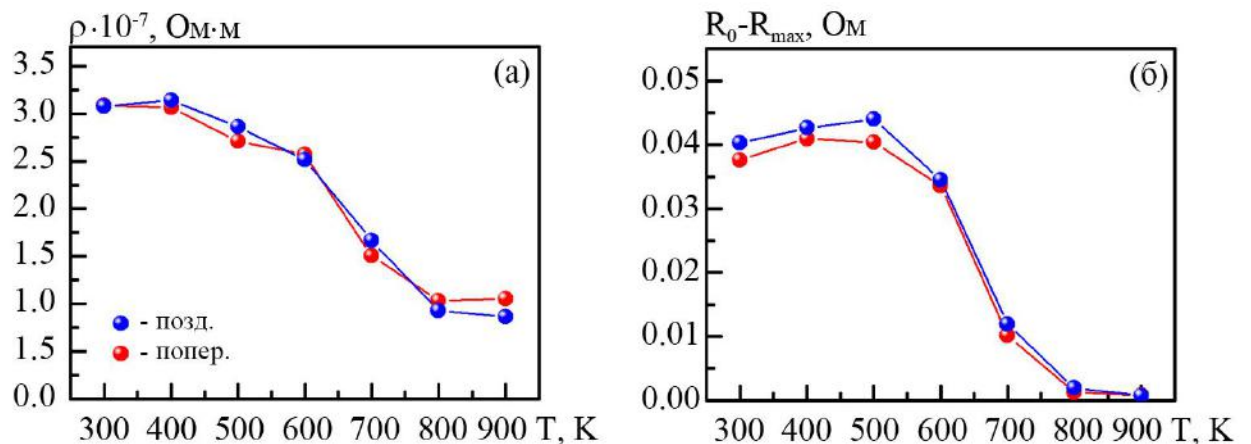


Рисунок 4.5 – Температурні залежності питомого опору (а) та величини ΔR_{max} для композитних матеріалів (Py+Ag)/PI за $c_{Ag} = 60$ ат.% та $d = 55$ нм

охладження. Перш за все слід відмітити, що питомий опір зразка за $c_{Ag} = 60$ ат.%, коли магнітне поле прикладено поздовжньо і поперечно до напрямку протікання струму і площині зразка зменшується з $3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м до $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м у температурному інтервалі 300-900 К (рис. 4.5а). Головна причина такого зменшення пов'язана з процесами заліковування дефектів та рекристалізаційними процесами. У той же час, низькотемпературне відпалювання за 500 К призводить до збільшення величини ΔR_{max} у 1,1 рази

(рис. 4.5б). Дане зростання ΔR_{\max} після відпалювання зразків до 500 К пов'язано з змінами умов спін-залежного розсіювання електронів. Внаслідок змін величин ρ та ΔR_{\max} у процесі відпалювання до 500 К, було отримано, що поздовжній і поперечний магнітоопори зростають у 1,2 рази. У процесі високотемпературного відпалювання спостерігається зменшення як величини ρ , так і величини ΔR_{\max} , що й спричиняє падіння амплітуди МО.

Для більш детального визначення магнітних характеристик композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за $c_{\text{Ag}} = 60$ ат.%, додаткові дослідження з використання вібраційного магнітометра VSM Lake Shore Model були проведені. На рисунку 3.6 показана еволюція залежності нормованої намагніченості від прикладеного магнітного поля для композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за $c_{\text{Ag}} = 60$ ат.% у процесі термообробки за температур 500, 700 та 900 К. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури. Тонкоплівкові зразки проявляють незначну гістерезисгу поведінку. Спостерігається збільшення величини нормованої намагніченості при збільшенні індукції прикладеного магнітного поля та наявність нахилу га польових залежностях M/M_s , що

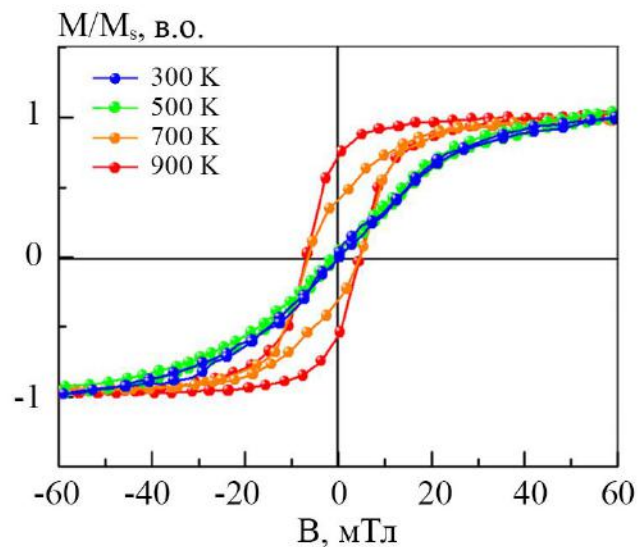


Рисунок 4.6 – Польові залежності нормованої намагніченості виміряні у геометрії “in-plane” для свідосконденсованих (300 К) та термооброблених за температури 400, 500, 600 та 700 К композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за $c_{\text{Ag}} = 60$ ат.% та $d = 55$ нм

свідчить про не повне перемагнічування в свіжо сконденсованих зразках saturated at room temperature. Зразок проявляє схожу поведінку намагнічування і після відпалювання за температури 500 К, що корелює з результатами дослідження магніторезистивних властивостей. Збільшення температури обробки до 700 К супроводжується форми петлі магнітного гістерезису, при цьому величина коерцитивної сили не перевищує 10 мТ. Високотемпературне відпалювання за температурами 900 К спричиняє зміни форми петлі магнітного гістерезису до прямокутної та незначно змінює величину коерцитивної сили. Даний результат підтверджує висновок про коалесценцію магнітних зерен та утворення багато доменного магнітного стану в об'ємі зразка.

4.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик

Для формування шаруватих структур на основі феромагнітних і діелектричних матеріалів, як правило, використовуються різні методи, що дозволяють реалізувати пошарове осадження на підкладку металевої та діелектричної компоненти (магнетронне, іонно-променеве, резистивне тощо, (див., приклад [30]).

У даній роботі для формування шаруватих структур на основі Fe та SiO₂ був використаний метод пошарової електронно-променевої конденсації у вакуумі установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери $\sim 10^{-4}$ Па) на ситалові підкладки за кімнатної температури. Товщина магнітних шарів d_{Fe} змінювалася у межах від 5 до 10 нм, а товщина діелектричних прошарків становила $d_{\text{SiO}_2} = 2$ нм. Контроль товщини шарів здійснювався «*in situ*» методом кварцового резонатора з точністю 10 %. Вибір товщин шарів зумовлений тим, що при формуванні зразків ставилася задача отримати композитні матеріали типу феромагнетик-діелектрик $[\text{Fe}/\text{SiO}_2]_n$, де n – кількість повторів бішару (у даній роботі $n = 5$) з ультратонкими

шарами [30]. Зразок у даному випадку складається із наногранул Fe, між якими формуються канали з SiO (див. рис. 4.7). Причина сегрегації SiO на поверхні гранул феромагнітного матеріалу згідно з [103] полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія діелектричного матеріалу менша ніж у феромагнітного.

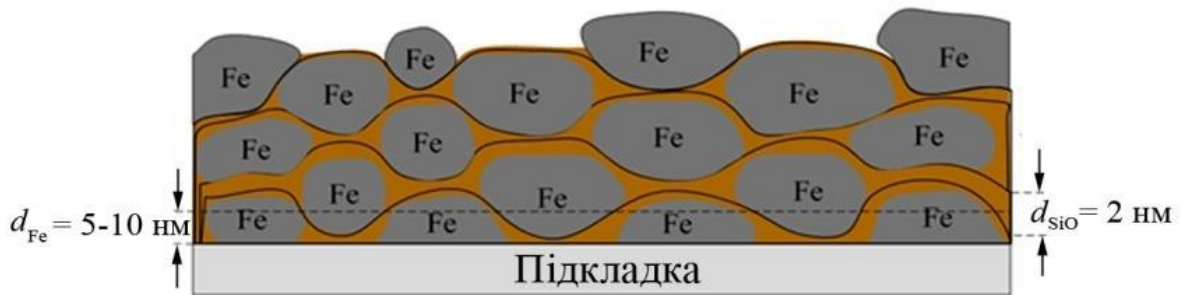


Рисунок 4.7 – Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$

Композиційний та елементний аналіз тонкоплівкових зразків здійснювався за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Tescan VEGA3) з енергорозсіюючим рентгенівським (EDX) детектором (Oxford Instruments). Для даних досліджень були використані скловуглецеві підклади розмірами 5×5 мм. Типові EDS композиційні карти елементів: Fe, Si і O та EDX спектр для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ після конденсації наведені на рисунку 4.8. Наявність елементу C на EDX спектрі пов'язана з вибраним типом підкладки для даних досліджень.

З EDS композиційних карт для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ було встановлено, що Fe, Si і O рівномірно розподілені по всьому об'єму плівкового зразка, що підтверджує ефективність застосування методу пошарової конденсації структур з ультратонкими шарами для формування композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик.

Аналіз отриманих польових залежностей магнітоопору (MO) як для свіжосконденсованих зразків, так і для відпалених за різних температур показав, що MO має анізотропний характер (рис. 4.9). Амплітуда

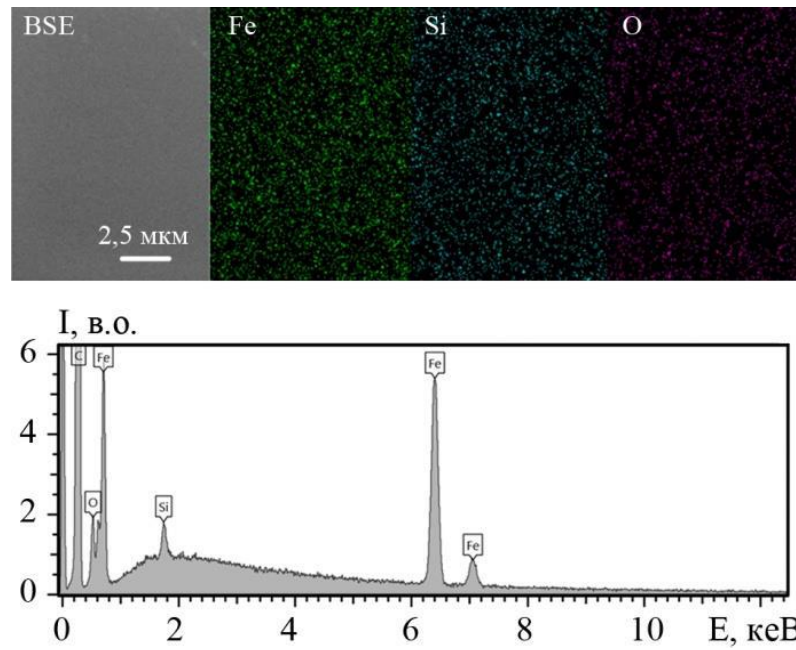


Рисунок 4.8 – EDSкомпозиційні карти елементів: Fe, Si і O та EDXспектр для шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$ після конденсації

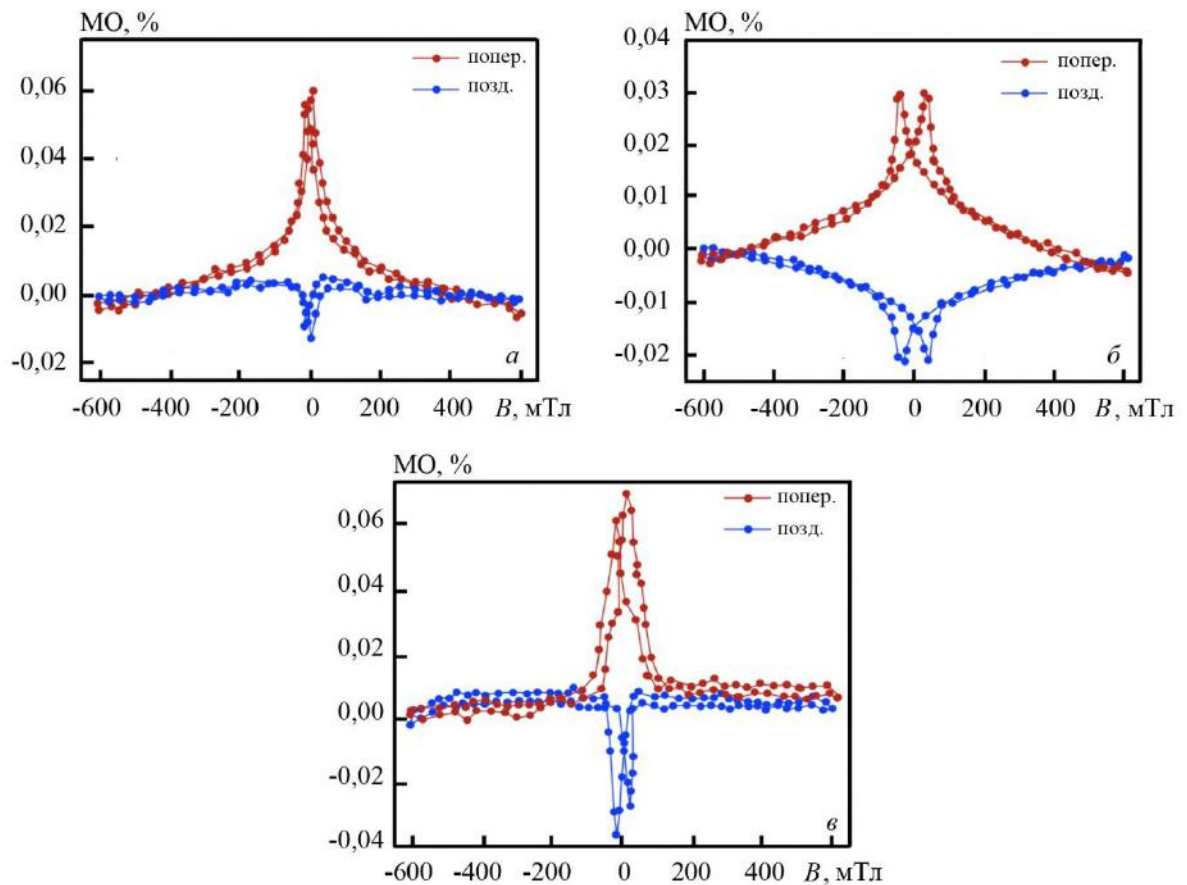


Рисунок 4.9 – Польові залежності поздовжнього та поперечного магнітоопору свіжосконденсованих (а) та відпалених за температур 500 (б) і 700 К (в) шаруватих структур $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$

магніторезистивного ефекту в поздовжній та поперечній геометрії вимірювання складала близько 0,05% за кімнатної температури. Причиною цього є той факт, що феромагнітні метали у плівковому стані при формуванні їх на аморфні підкладки за кімнатної температури та достатньо великих швидкостях осадження хоча і залишаються магнітними, однак їх намагніченість суттєво менша за намагніченість масивних металевих зразків. Зменшення намагніченості й спричиняє падіння амплітуди анізотропного магніторезистивного ефекту. Слід зазначити, що у подібних структурах (керметних та острівцевих плівках) механізми реалізації магнітоопору складні і на сьогоднішній день до кінця не з'ясовані [151]. У нашому випадку шари Fe при $d_{\text{Fe}} = 5-10$ нм, осаджені на поверхню аморфної ситалової підкладки, як правило, є структурно-несуцільними. Тому можуть реалізуватися умови, за яких вплив анізотропії МО буде несуттєвий, домінуючим же ефектом буде ізотропний МО, зумовлений спінозалежним тунелюванням електронів між феромагнітними острівцями. При зазначених d_{Fe} може бути реалізована суперпозиція спінорбітального розсіювання та спінозалежного тунелювання електронів. У нашому випадку, внаслідок досить малої ефективної товщини діелектричного прошарку ($d_{\text{SiO}} = 2$ нм), вже у процесі конденсації відбувається утворення кластерної структури із металічних острівців, які дотикаються один до одного. Як наслідок, домінуючим є вплив анізотропного МО. Після термообробки при температурах 400, 500 та 700 К характер магнітоопору залишається незмінним. Слід лише зазначити, що насичення польових залежностей поздовжнього та поперечного МО структур, відпалених при температурі 500 К (рис. 4.9б) відбувається у більших полях, ніж для зразків свіжосконденсованих та відпалених за температури 700 К. Також для таких зразків фіксується і зменшення (у 1,5 – 2 рази) величини МО. Такі зміни, на нашу думку, зумовлені формуванням оксидних фаз. При підвищенні температури відпалювання до 700 К відбувається суттєве збільшення

розмірів зерен Fe, що і призводить до збільшення величини магнітоопору та зменшення поля насичення.

Електрична провідність тонких металевих плівок визначається як композиційним складом, так і характером кристалічної структури. При цьому у випадку структурно-несуцільних або шаруватих плівок проявляються електрофізичні властивості, що значно відрізняються не лише від властивостей масивних матеріалів, але й від одношарових суцільних плівок. Зауважимо, що транспортні властивості гранульованих та шаруватих структур типу метал-діелектрик можна наближено описати за допомогою трьох режимів провідності – металевого, перехідного і діелектричного [131]. Вважається, що домінуючим механізмом провідності керметних гранульованих плівок для об'ємної частки металевої фази, меншої за поріг перколяції, є тунелювання електронів.

У даній роботі проведені дослідження електропровідності шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$ з ефективними товщинами $d_{\text{Fe}} = 5\text{-}10$ нм та $d_{\text{SiO}} = 2$ нм. На рисунку 4.10 наведені залежності питомого опору від температури для зразків, термостабілізованих за температури 700 К. Як видно з рисунка, для всіх зразків реалізується металевий характер провідності в інтервалі температур 290-700 К. Це свідчить про те, що у діапазоні ефективних товщин шарів Fe $d_{\text{Fe}} = 5\text{-}10$ нм металеві шари є електрично-суцільними. У той же час діелектричні прошарки можуть бути структурно-несуцільними внаслідок їх малої ефективної товщини. Таким чином, формується кластерна структура з металевих острівців, які дотикаються один до одного, що й призводить до значного зростання ефективності процесів електроперенесення, а залежності $\rho(T)$ мають типовий для металів характер. На температурній залежності питомого опору спостерігаються характерні ділянки, на яких реалізується розсіювання електронів на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах (електрон-магنونна взаємодія (інтервал 290 К– θ_2) та високотемпературна електрон-фононна взаємодія (інтервал θ_2 –700 К) [152].

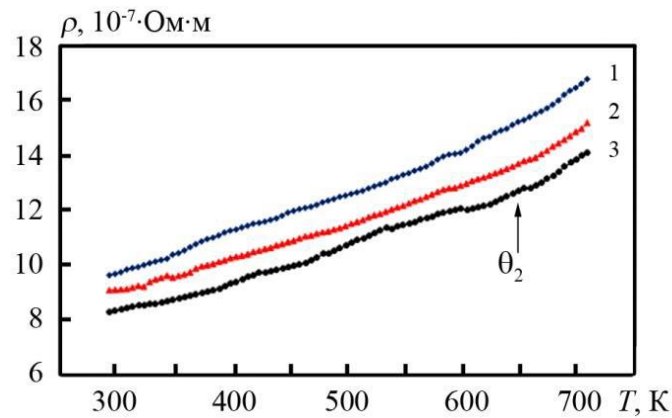


Рисунок 4.10 – Залежність питомого опору від температури для термостабілізованих при температурі 700 К структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$ (1 – $d_{\text{Fe}} = 5$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 2 – $d_{\text{Fe}} = 8$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 3 – $d_{\text{Fe}} = 10$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм)

Слід зазначити, що характерна для свіжосконденсованих зразків величина питомого опору (ρ) складає величину $(30-70) \cdot 10^{-7}$ Ом·м. У процесі термостабілізації при різних температурах спостерігається зменшення питомого опору внаслідок заліковування дефектів кристалічної структури (рис. 4.11). Після термостабілізації при температурі 700 К питомий опір зменшується до $(8-10) \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Для всіх досліджуваних зразків фіксувався лише додатній термічний коефіцієнт опору (β).

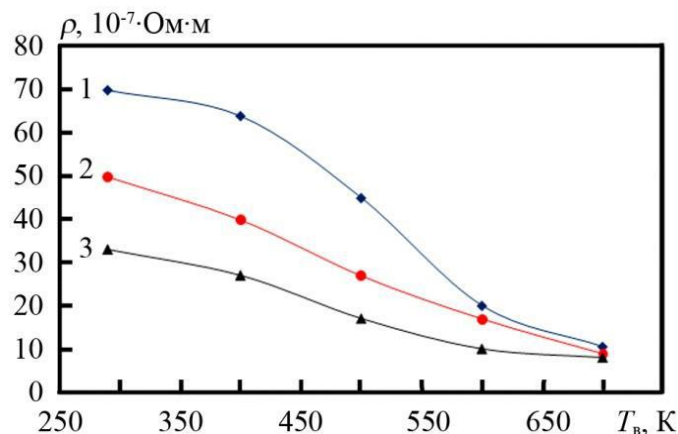


Рисунок 4.11 – Залежність питомого опору від температури відпалювання для шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$ (1 – $d_{\text{Fe}} = 5$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 2 – $d_{\text{Fe}} = 8$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм; 3 – $d_{\text{Fe}} = 10$ нм, $d_{\text{SiO}} = 2$ нм)

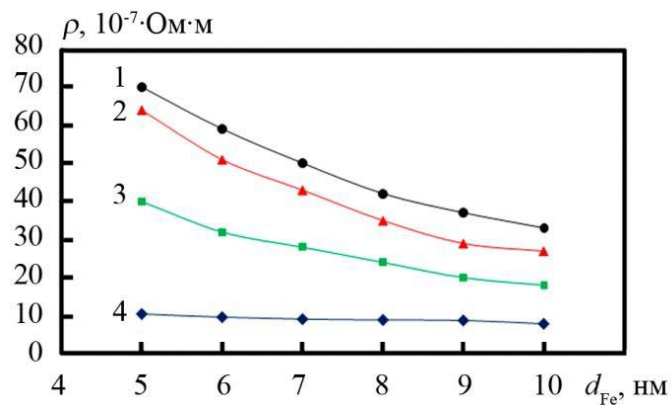


Рисунок 4.12 – Залежність питомого опору від ефективної товщини шарів Fe для свіжосконденсованої (1) та термостабілізованої при температурі 400 (2), 550 (3) та 700 К (4) шаруватої структури $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$

На рисунку 4.12 наведені залежності питомого опору ρ від ефективної товщини шарів Fe d_{Fe} . Ці залежності носять монотонний характер і питомий опір лише зменшується при збільшенні ефективної товщини металічних шарів Fe. Причиною цього, на нашу думку, є прояв розмірних ефектів у плівкових матеріалах. Основними факторами, які зумовлюють існування розмірних залежностей ρ та β , є внесок додаткового розсіювання носіїв заряду на зовнішніх поверхнях плівки та міжзеренних границях.

4.3 Магніторезистивні властивості мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ

Унікальні фізичні властивості графену спричиняють все більше його використання при формуванні елементної бази функціональної електроніки. Графен є перспективним матеріалом для виготовлення елементної бази, в тому числі й для гнучкої електроніки. Саме тому у даній роботі були проведені дослідження МШГ з метою подальшого його використання як провідної матриці при виготовленні елементної бази спінроніки. Метою було експериментально дослідити ймовірність прояву спін-залежного розсіювання

носіїв заряду на інтерфейсах між НЧ та МШГ. Предметом досліджень була обрана композитна структура МШГ/НЧ/МШГ, НЧ – наночастинки Fe_3O_4 . При формуванні даної композитної структури були застосовані два методи: Ленгмюра – Блоджетт при формуванні МШГ та спін-коатингу для формування шару НЧ. Дослідження магніторезистивних властивостей проводилося при протіканні струму у площині зразка (СІР геометрія) та при прикладні зовнішнього магнітного поля у площині зразка, паралельно та перпендикулярно напрямку протікання струму. На рисунку 4.13 наведено вплив температури на польові залежності магнітоопору для НЧ Fe_3O_4 впроваджених у провідну матрицю МШГ.

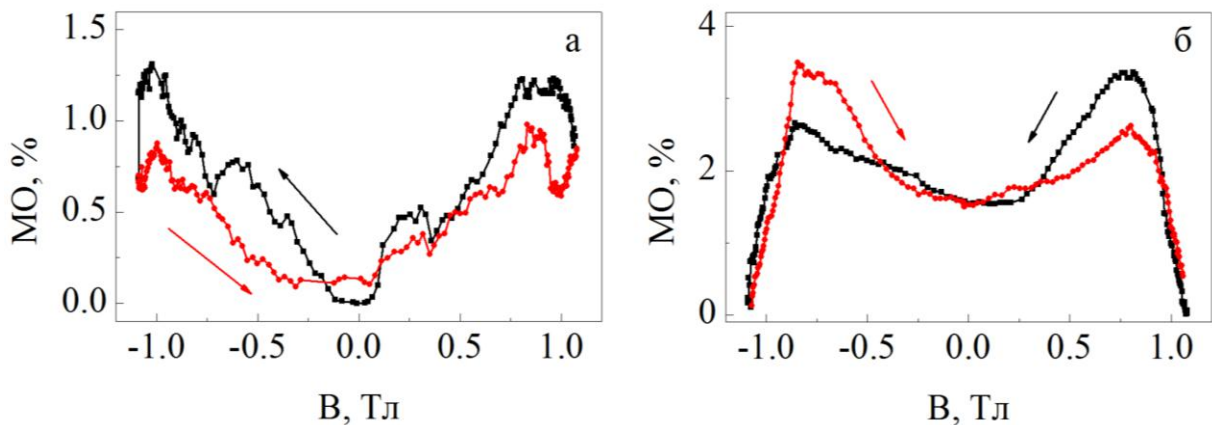


Рисунок 4.13 – Зміна величини магнітоопору упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 вбудованих у провідну матрицю нанорозмірного МШГ та відпалених за температур 600 К (а) і 1100 К (б)

Температура відпалювання становила 1100 К. Як видно з рисунка 4.13 процес високотемпературного відпалювання призводить до того, що характер залежності $\text{MO}(B)$ стає типовим для систем із спін-залежним розсіюванням носіїв заряду. Це свідчить про те, що наночастинки після термовідпалювання збільшуються у розмірах і переходять у феромагнітний стан. Важливим для реалізації ефективного спін-залежного розсіювання носіїв заряду є рівномірний розподіл наночастинок у структурах типу НЧ/МШГ. Використання методики спін-коатингу дозволяє отримувати шари

наночастинок на поверхні МШГ. Однак, у випадку двошарової структури НЧ/МШГ зміна амплітуди МО не спостерігалась. Така поведінка характерна також НЧ Fe_3O_4 , що пройшли термообробку за температури 1100 К. Це швидше за все пов'язано з ефектом шунтування наночастинок Fe_3O_4 шаром МШГ, оскільки він який має кращу провідність порівняно із НЧ Fe_3O_4 . Отже, струм у структурах типу НЧ/МШГ протікає лише через шар МШГ. Нанесення додаткового шару МШГ на та формування структури типу МШГ/НЧ/МШГ спричиняє зміни у характері поєвних залежностей $\text{MO}(B)$, що пов'язано зі зростанням ефективності спін-залежного розсіювання. Структури після термообробки у даному випадку представляють собою структури подібні до спін-вентилів. Підвищи амплітуду магніторезистивного ефекту можна шляхом формування багатошарових систем МШГ/НЧ/МШГ. Зауважимо також що характер залежності $\text{MO}(B)$ обумовлений впливом магнітної складової на поведінку досліджуваних структур, у даному випадку феромагнітних частинок заліза в оксидній оболонці. При збільшенні середнього розміру НЧ відбувається збільшення величина коерцитивної сили, що й спричиняє зростання величини магнітного поля, яка необхідна для їх перемагнічування. Оскільки, феромагнітні НЧ, що пройшли термообробку, характеризуються досить широким розподілом за розмірами, то це впливає на збільшення величини поля, необхідної для перемагнічення НЧ. Результатом цього є те, що польові залежності МО мають характер. Повне перемагнічування НЧ відбувається у поліх $B = 0,8 \text{ Т}$, що супроводжується різким зниженням величини МО.

4.4 Математична модель та базові параметри для моделювання процесу перемагнічування НЧ феромагнітних металів

Для модулювання процесів намагнічування феромагнітних масивних матеріалів, тонких плівок та НЧ розроблені різні програм. До найбільш популярних можна віднести наступні програмні пакети: oommf, MuMag,

magrag. Кожна з них має свої обмеження та особливості. Аналізуючи літературні джерела та враховуючи, що в даній роботі акцент робився на дослідженнях композитних матеріалів з впровадженими феромагнітними НЧ, у даній роботі був застосований програмний пакет The Object Oriented MicroMagnetic Framework (oommf) [153]. Особливістю даної програми є те, магнітна НЧ розбивається на елементарні кубічні комірки й представляється обраною програмою як сукупність магнітних диполів, що фізично утворюються магнітними моментами атомів (рис. 4.14)

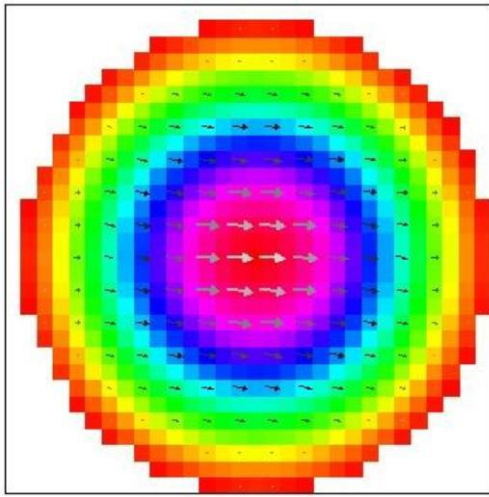


Рисунок 4.14 – Приклад візуалізації намагніченості НЧ Co. Стрілки вказують на напрямки магнітних моментів окремих комірок, на які розділена частинка

Динаміка поведінки наночастинок феромагнітних металів у змінному зовнішньому магнітному полі – траєкторія руху до стану, що відповідає стану з найменшою енергією. Наночастинка реагує на зовнішнє магнітне поле у залежності від того, який вид енергії на неї впливає (енергія обмінної взаємодії, магнітостатична енергія) а також кристалічної анізотропії. Все це враховує розроблена у роботі програма.

На першому етапі розробки програми була розроблена математична модель досліджуваного об'єкта, а також були визначені умови проведення експерименту (параметри, які характеризують магнітні властивості матеріалу). Для цього була застосована спеціальна підпрограма mmProbEd, що є часиною програмного забезпечення oommf. З метою визначення місця кожного із змінних параметрів, що були використані при розрахунках, також

необхідно провести короткий опис математичної моделі, що буде використана при моделюванні. Особливістю програмного забезпечення oomtf є те, що при моделюванні мікромагнетизму, в основі математичного апарату лежить феноменологічне рівняння Ландау-Лівшиця [154]. Дане рівняння описує розподіл намагніченості під впливом зовнішнього магнітного поля H_{eff} та розподіл спінів в системі:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma\vec{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha\vec{m} \times \frac{\partial\vec{m}}{\partial t}, \quad (4.1)$$

$$\vec{m} = \frac{\vec{M}}{M_s}, \quad (4.2)$$

де γ – гіромагнітне співвідношення;

\vec{M} – густина магнітного моменту;

M_s – намагніченість насичення;

\vec{H}_{eff} – ефективне магнітне поле, для визначення якого застосовується рівняння Брауна [155]);

α – параметр затухання Гільберта.

Для визначення ефективного магнітного поля \vec{H}_{eff} необхідно розрахувати зміну густини повної вільної енергії по вектору намагніченості:

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{M}}, \quad (4.3)$$

$$E_{tot} = E_{exch} + E_d + E_{ext} + E_{an}, \quad (4.4)$$

де E_{tot} - повна вільна енергія,

E_{exch} - енергії обмінної взаємодії,

E_d - магнітостатична енергія,

E_{ext} - енергія системи в зовнішньому магнітному полі,

E_{an} – енергія кристалічної анізотропії.

Зазначені вище види енергії, що визначають повну енергія системи, розраховувалися за співвідношеннями наведеними нище:

$$E_{exch} = -\int \frac{\mu_0 M_s}{2} \vec{m} \vec{H}_{exch} dV, \quad (4.5)$$

$$E_d = -\int \frac{\mu_0 M_s}{2} \vec{m} \vec{H}_d dV, \quad (4.6)$$

$$E_{ext} = -\int \mu_0 M_s \vec{m} \vec{H}_{ext} dV, \quad (4.7)$$

$$E_{ext} = K_1 (\vec{m}_x^2 \vec{m}_y^2 \times \vec{m}_x^2 \vec{m}_z^2 \times \vec{m}_y^2 \vec{m}_z^2), \quad (4.8)$$

де \vec{H}_{exch} – поле обмінної взаємодії;

\vec{H}_d – розмагнічуюче (або магнітостатичне) поле;

\vec{H}_{ext} – зовнішнє магнітне поле; K_1 – константа кубічної анізотропії.

На першій сторінці підпрограми mmProbEd встановлюються параметри матеріалу. Особливістю програми oomf є те, що вона містить табличні дані стосовно магнітних параметрів матеріалів, зокрема значення поля насичення. Наприклад, для феромагнітного матеріалу Ni, що має ГЦК ґратку, величина намагніченості насичення становить $M_s = 450 \times 10^3$ А/м. Для для феромагнітного матеріалу Co, який має дві кристалографічні модифікації (ГЦК та ГЦП) величина намагніченості насичення становить приблизно однакова для матеріалу і дорівнює $M_s = 1400 \times 10^3$ А/м у масивному стані та $M_s = 1100-1300 \times 10^3$ А/м у плівковому стані [156]. При розрахунках використовувалася величина $M_s = 1200 \times 10^3$ А/м.

Величина параметру обмінної взаємодії визначалася за співвідношенням:

$$A = \frac{zJS^2}{a}, \quad (4.9)$$

де z – ціле число (залежить від типу кристалічної ґратки ($z(\text{ПК}) = 1$, $z(\text{ОЦК}) = 2$, $z(\text{ГЦК}) = 4$);

J – обмінний інтеграл;

S – атомний спіні;

a – параметр кристалічної ґратки.

Величина параметру обмінної взаємодії дорівнює $A = 0,9 \times 10^{-11}$ Дж/м для ГЦК-Ni та $A = 2,8 \times 10^{-11}$ Дж/м для ГЦК-Co.

Наступне вікно підпрограми mmProbEd задає параметри, що визначають константу кристалографічної анізотропії: тип, величину та просторове розташування її напрямку. Для ГЦК-Ni $K_l = -5,7 \times 10^3$ Дж/м³ (величина була взята ьз бази програми). Для ГЦК-Co інформація про величину K_l в базі програми була відсутня, а літературні дані сильно різняться (K_l змінюється в межах від $2,5 \times 10^4$ до $2,5 \times 10^5$ Дж/м³), тому було прийнято рішення у розрахунках використати середня значення $K_l = 2,5 \times 10^5$ Дж/м³.

Особливістю масивів магнітних НЧ також є те, що вісі їх анізотропії частинок в об'ємі системи можуть розташовуватись в різних довільних напрямках з рівною вірогідністю у площині вимірювання. У зв'язку з цим нами програмно конкретний напрямкок вісі анізотропії НЧ не задавався. Натомість задавався рівномірний розподіл розташування вісей анізотропії в площині магнітного поля.

Також програмно задавався параметр затухання α – параметр, фізичний зміст якого полягає у наступному: за відсутності параметра затухання система ніколи не зможе досягти стану рівноваги (у стані рівноваги намагніченість паралельна локальному магнітному полю). Автори роботи [157] показали, що форма петель магнітного гістерезису ансамблів НЧ, що довільно розташовані на підкладчі та мають кубічну анізотропію майже не залежить від параметру затухання ($\alpha = 0,1-1$). У зав'язку з цим було обрано значення $\alpha = 0,5$.

На наступному етапі розробки програми для моделювання процесу перемагнічування ансамблів НЧ створювалися геометричні моделі структур, що досліджувалися у роботі. Виходячи із аналізу даних атомно-силової мікроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії для НЧ Ni та Co була обрана форма еліпсоїду, хоча еліпсоїд і описує не ансамбль НЧ, а лише одну. Для того, що описати саме ансамбль НЧ був використаний наступний підхід: геометрична модель (маска) створювалась саме на основі зображень наноструктур, отриманих з використанням методу атомно-силової мікроскопії. Для цього в залежності від морфології зразка обиралися області на зображенні від 100×100 до 400×400 мкм. У програмі oommf маска це чорно-білий рисунок у форматі *.bmp, де чорний колір відповідає ділянкам з максимальною товщиною магнітного матеріалу, а білий колір відповідає ділянкам де магнітний матеріал відсутній. Об'ємна форма магнітного матеріалу (розподіл вздовж осі z) задавалася за рахунок створенням градієнту кольору від чорного до білого. Рисунок 4.15 ілюструє приклад створеної на основі АСМ-зображення масиву наночастинок Ni маски, що була використана при розрахунках. При дослідженні масивів НЧ методом АСМ, як було у попередніх пунктах, необхідно враховувати, що розміри реальних НЧ відрізняються розмірів НЧ на зображенні. Тому при розробці програми створені маски враховували вплив ефекту конволюції. Створені маски завантажувалися у відповідній секції підпрограми mmProbEd. Для реалізації масштабування у програмі, розміри зразка задавалися у напрямках x , y , z , щоб можна було змінювати форму НЧ від еліптичної до сферичної.

Останній параметр, який необхідно було врахувати, це був розмір елементарної комірки, оскільки форму комірки визначає форма об'єкту. Чим менша форма комірки, тим більше обчислювальних ресурсів необхідно використати при розрахунках. При моделюванні розмір комірки змінювався від мінімально можливого в 1 нм до 2 нм.

Траєкторія зміни магнітного поля задавалася у вікні програми, що відповідає параметрам експерименту. Це було реалізовано за допомогою

матриці, елементи якої визначають початкове та кінцеве значення зовнішнього магнітного поля, а саме в межах ± 100 мТл, та його напрямок. у підпрограму mmSolve2D завантажувалась створена модель та проводилися розрахунки. Результати моделювання заносилися до таблиці даних, а також до підпрограм візуалізації mmGraph та mmDisp.

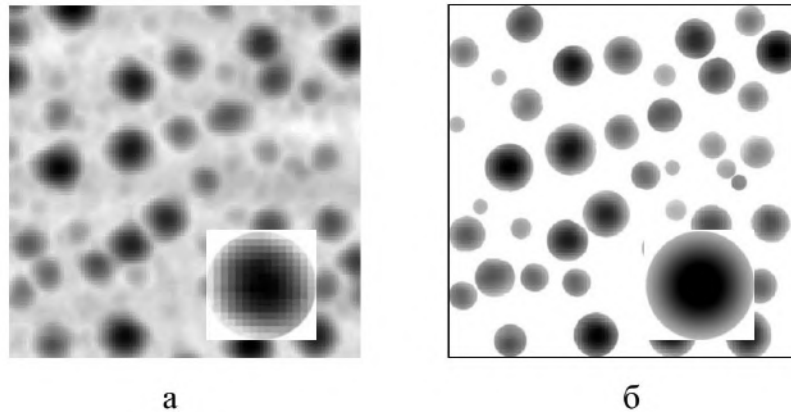


Рисунок 4.15 – Зображення масиву наночастинок Co, отримані за допомогою методу атомно-силової мікроскопії (а) та його модельна маска (б), що була використана для проведення розрахунків

4.5 Результати моделювання процесу намагнічування НЧ ферромагнітних металів у змінному магнітному полі

У підпункті 3.3 були наведені розрахунки реальних розмірів наночастинок, отриманих за даними атомно-силової мікроскопії для масивів наночастинок Ni та Co, за відомими геометричними моделями, що враховують вплив ефекту конволюції. Ці дані й були використані для апробації розробленої програми для моделювання процесу намагнічування НЧ ферромагнітних металів. На рисунку 4.16 представлено зображення масиву наночастинок Ni/Si₃N₄/Si, отримане методом АСМ та його модельна маска, відтворені на її основі для моделювання. Як видно з рисунка 4.16 величина середнього розміру наночастинок до обробки зображення становить 26,3 нм, а після обробки - 7,2 нм. У той же час значення середньої висоти НЧ

$h_{сер} = 5,4$ нм. Це свідчить про той факт, що при розрахункахв проведених за співвідношеннями (3.1) та (3.2) відбувається суттєве зменшення розміру наночастинок та відповідне збільшення відстані між ними.

Проаналізуємо як це буде впливати на результати, отримані у процесі моделювання. Рисунок 4.17 ілюструє експериментальні польові залежності, отримані методом МОКЕ, та польові залежності нормованої намагніченості, отримані у результаті моделювання при використанні різних масок.

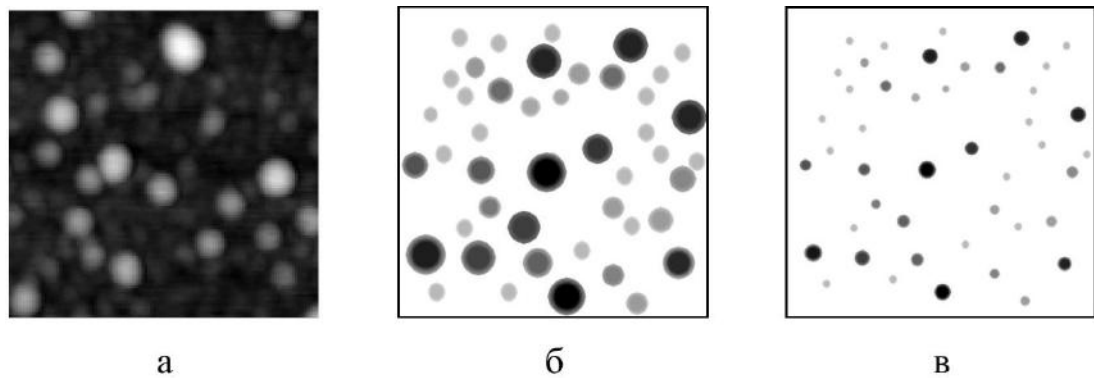


Рисунок 4.16 – Топологія поверхні масину наночастинок Ni/Si₃N₄/Si, отримана методом АСМ (а) та її модельна маска до обробки (б) та після обробки (в)

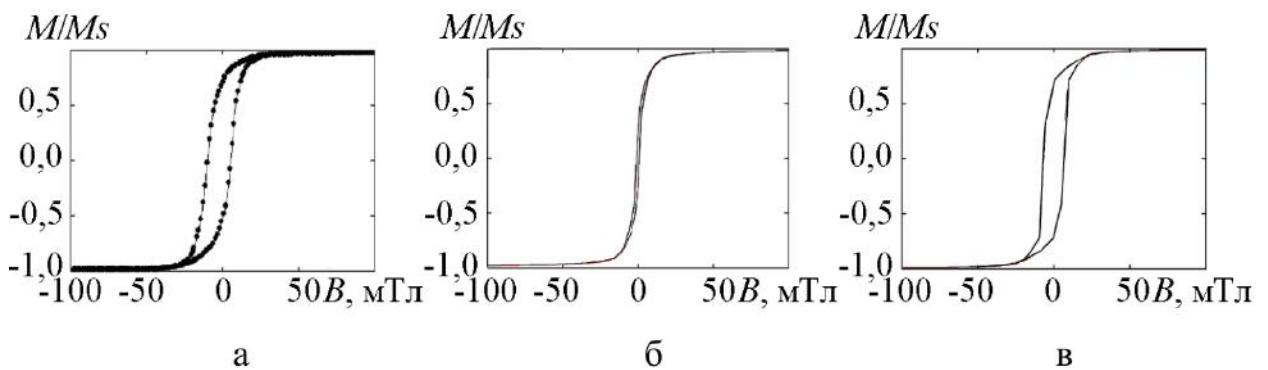


Рисунок 4.17 – Польові залежності нормованої намагніченості, отримані методом МОКЕ для масиму наночастинок Ni на підкладці Si₃N₄/Si (параметри НЧ $r_{сер}$ та $h_{сер}$ складють 7,2 та 5,4 нм відповідно) та розрахункові дані, що не враховують (б) та враховують ефект конволюції

Аналізуючи польову залежність, представлену на рисунку 4.17б можна зробити висновок, що вона є близькою до експериментальної не тільки за формою, а й за величиною поля насичення, однак відрізняється ще величиною коерцитивної сили. Це пов'язано з тим, що наночатинки, відтворені за даними атомно-силової мікроскопії, на масках до обробки за формою є наближеними до плоского циліндра внаслідок достатньо великого відношення їх діаметра (D) до висоти (h). Величина коерцитивної сили наночастинок зростатиме у тому випадку коли відношення D/h буде зменшуватися, що свідчатиме про наближення форми наночастинок до сферичної. Обробка маски з врахування ефекту конаольції (рис. 4.16 в) змінює форму змодельованої польвої залежності нормованої намагніченості: за формою, за величиною коерцитивної та поля насичення вона стає близькою до експериментальних даних. Відмітимо, що у даному випадку також доцільно говорити ефективність застосування запропонованої методики для оцінки розмірів наночастинок.

Аналогічні розрахунки, проведені для масиву наночастинок Ni з ефективною товщиною $d = 3,7$ нм, свідчать про те даний масив наночастинок також має подібну морфологію, однак середній ефективний радіус наночастинок є дещо більшим ($r_{сер} = 8,0$ нм за даними АСМ та $r_{сер} = 27,7$ нм за розрахунковими даними до обробки), у той час як середня висота НЧ становить величину $h_{сер} = 4,4$ нм. Експериментально отримана польова залежність нормованої намагніченості для даного масиву НЧ та результати моделювання представлені на рисунку 4.18.

Отеж масиву наночастинок Ni на підкладці $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ форма змодельованої польвої залежності нормованої намагніченості (рис. 4.18б) до великої міри подібна за формою до експериментальної залежності $M/M_s(B)$. Однак, у випадку змодельованої залежності $M/M_s(B)$ коерцитивна сила H_c близьк до нуля. Обробка маски при моделювання дає значно кращі результати, а саме порівнюючи розрахункову та експериментальну петлі магнітного гістерезису за величиною намагніченості насичення,

коерцитивною силою та формою можна зробити висновок, що вони фактично повністю співпадають.

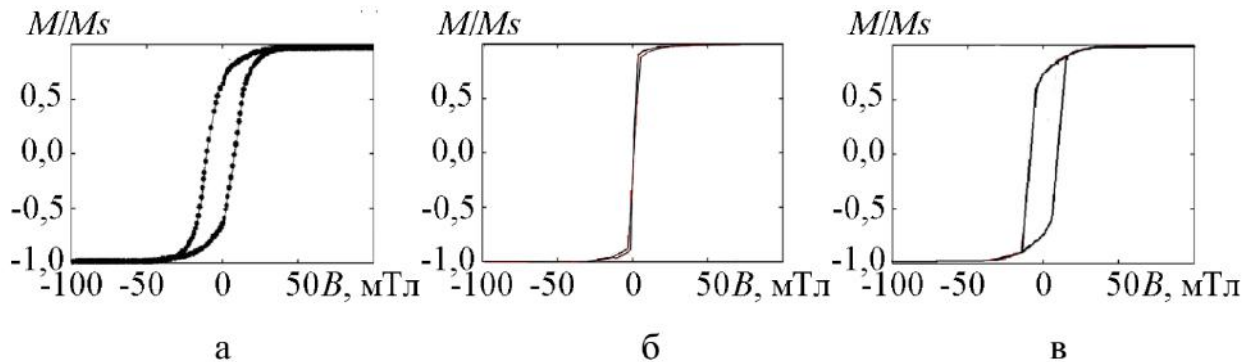
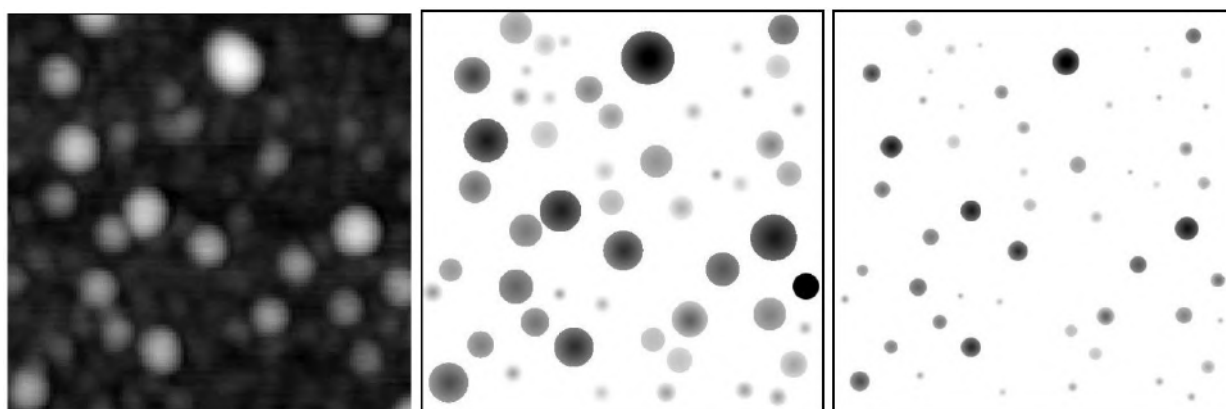


Рисунок 4.18 – Польові залежності нормованої намагніченості, отримані методом МОКЕ для масиву наночастинок Ni на підкладці Si₃N₄/Si (параметри НЧ $r_{сер}$ та $h_{сер}$ складють 8,0 та 4,4 нм відповідно) та розрахункові дані, що не враховують (б) та враховують ефект конволюції

Розглянемо результати моделювання для масивів наночастинок Co. У даному випадку були обрані зракзи, які відрізняються за величиною відстані між наночастинками, а саме мають відносно велику (рис. 4.19а) та відносно малу (рис. 4.21 а) відстанню між наночастинками. У даному випадку слід відмітити, що навідрізу від масивів наночастинок Ni, для яких у процесі поведіння розрахунків за вихідними масками малп місце відповідність у форму експериментальних і розрахункових залежностей $M/M_s(B)$, то у випадку масивів наночастинок Co спостерігається повна невідповідність (рис. 4.20 а, б; рис. 4.22 а, б). Тільки за рахунок обробки масок з урахування ефекту конволюцію дозволило отримати задовільні результати при моделюванні (рис. 4.20 в, рис. 4.22 в).

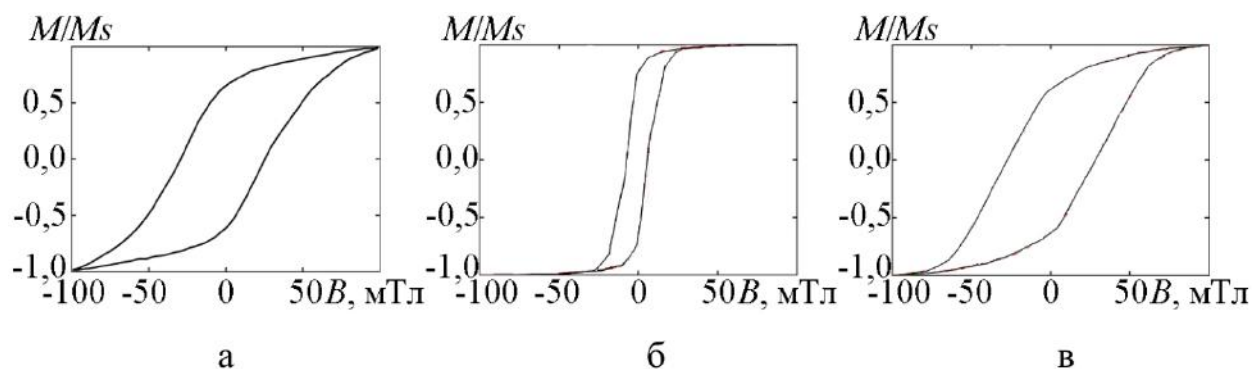


а

б

в

Рисунок 4.19 – Топологія поверхні масиву наночастинок $\text{Co/Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, отримана методом АСМ (а) та її модельна маска до обробки (б) та після обробки (в)



а

б

в

Рисунок 4.20 – Польові залежності нормованої намагніченості, отримані методом МОКЕ для масиву наночастинок Co на підкладці $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (параметри НЧ $r_{\text{сер}}$ та $h_{\text{сер}}$ складуть 10,0 та 4,9 нм відповідно) та розрахункові дані, що не враховують (б) та враховують ефект конволюції

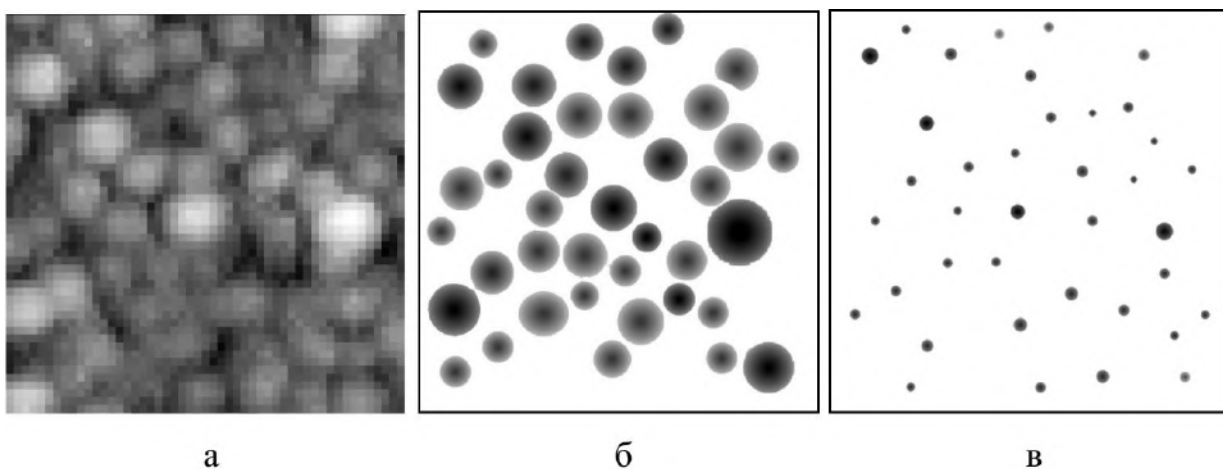


Рисунок 4.21 – Топологія поверхні масиву наночастинок Co/Si₃N₄/Si, отримана методом АСМ (а) та її модельна маска до обробки (б) та після обробки (в)

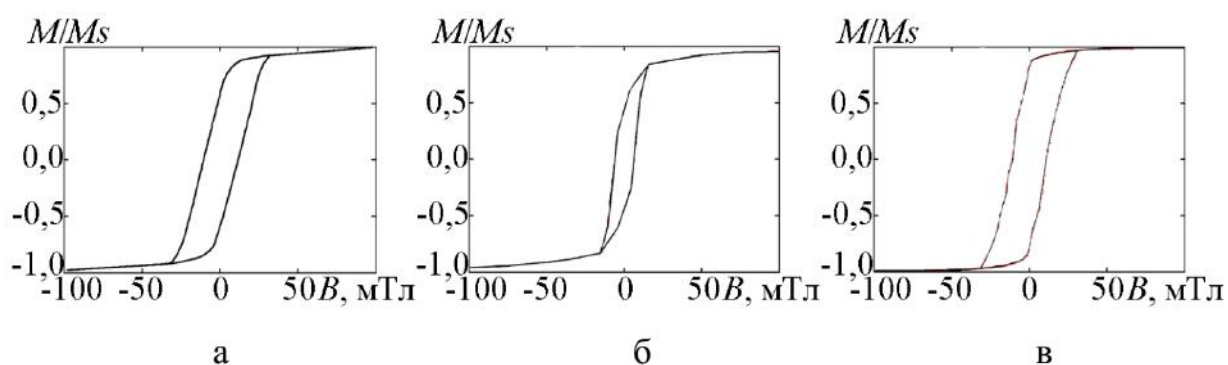


Рисунок 4.22 – Польові залежності нормованої намагніченості, отримані методом МОКЕ для масиву наночастинок Co на підкладці Si₃N₄/Si (параметри НЧ $r_{сер}$ та $h_{сер}$ складють 5,2 та 3,6 нм відповідно) та розрахункові дані, що не враховують (б) та враховують ефект конволюції

Необхідно також відмітити, що у більшості випадків змодельовані залежностей $M/M_s(B)$ характеризуються ділянками, на яких величина намагніченості змінюється нерівномірно (рис. 4.20 б). Дану особливість можна пояснити тим, що масив наночастинок, розміщених на підкладці достатньо великої площі, складається із НЧ, розміри яких будуть змінювати та мати безперервний розподіл з деяким надмалим кроком. Зменшення досліджуваної ділянки масиву феромагнітних наночастинок Co спричиняє

зростання ступіню дискретності їх розмірів. Враховуючи також той факт, що поворот напрямку магнітного моменту відбувається за величини зовнішнього магнітного поля, яка залежить від розміру наночастинок, на польвих залежностях нормованої намагніченості виникають різкі перепади.

Підсумовуючи все виве сказане, відмітимои наступне. Запропонована у даній роботі методика оцінки реального розміру феромагнітних наночастинок дає гарні результати. Однак, поєднуючи запропонований підхід з математичним моделюванням в рамках теорій Ландау-Лівшиця та Брауна, можна зробити все ж таки якісне, а не кількісне прогнозування характеру залежностей $M/M_s(B)$ для масивів феромагнітних наночастинок. Це пов'язано з тим, що обробка масок за співвідношеннями (3.3), (3.4) здійснювалася шляхом використання паспортних даних стосовно кута при вершині голки θ величини радіусу її вістря r . З метою підвищення точності розрахунків варто проводити додаткові дослідження геометричних параметрів вістря зонду.

ВИСНОВКИ

1. Реалізована методика формування композитних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні сплави NiFe або FeCo та провідна (Ag, Cu) або діелектрична компонента (SiO₂), а також методика формування комбінованих функціональних елементів сенсорів неелектричних величин на основі мультишарового графену (МШГ) і наночастинок (НЧ).

2. Установлено, що у композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал на основі Ru і Ag у свіжосконденсовано та відпаленому до 700 К станах має місце двофазний склад, що представляє собою комбінацію двох ГЦК ґраток з параметрами $a(\text{ГЦК-Ni}_3\text{Fe}) = 0,353$ нм і $a(\text{ГЦК-Ag}) = 0,407$ нм. Процес відпалювання у інтервалі температур 300-700 К суттєво не змінює розміри (не перевищують 5 нм) і характер розподілу кристалітів в об'ємі зразка.

3. Структура композитів феромагнітний метал (Co) - діелектрик (SiO) складається із феромагнітних гранул з середнім розміром 3-6 нм, розділених діелектричними каналами шириною 1-2 нм. Процес термовідпалювання призводить до монотонного росту середнього розміру феромагнітних гранул у 1,5 рази.

4. Порівняльний аналіз залежностей питомого опору і ТКО від температури композитних матеріалів (Ru+Ag)/П показав, що на залежності питомого опору та ТКО від концентрації немагнітної компоненти спостерігаються максимум та мінімум, відповідно, при $c_{\text{Ag}} = 48$ ат. %. Це пов'язано зі змінами типу та середньої концентрації структурних дефектів (поступовий перехід від дефектів вакансійного типу при $c_{\text{Ag}} = 50$ ат.% до появи дефектів пакування), а також середнього розміру зерен кристалічної структури.

5. Проведено дослідження впливу режиму термообробки на магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі сплаву Ni₈₀Fe₂₀ і Ag. Показано, що величина магніторезистивного ефекту залежить від

концентрації атомів Ag ($c_{Ag} = 20-85$ ат.%) та сягає свого максимального значення 1,47% за концентрації немагнітної компоненти $c_{Ag} = 60$ ат.%. Процес термообробки за температур 400 та 500 К спричиняє подальше зростання амплітуди МО для всього діапазону концентрацій з максимумом 1,8 % за $c_{Ag} = 60$ ат.%. Подальше збільшення температури термообробки спричиняє до поступового зменшення за 600 К та різкого подіння за температурами 900 К, що пов'язано зі структурними змінами у композитних матеріалах.

6. У композитних матеріалах типу феромагнітний метал (Co або Fe_xCo_{1-x}) - діелектрик (SiO , SiO_2 , Al_2O_3) при вмісті магнітної компоненти $x = 30-50$ ат.%, реалізується ефект тунельного магнітоопору. Амплітуда ефекту визначається розміром феромагнітних гранул та діелектричних каналів, які у свою чергу визначаються концентрацією компонент. Температурні залежності магнітоопору носять немонотонний характер, що зумовлено збільшенням розмірів магнітних гранул та ширини діелектричних каналів.

7. Проведено дослідження магніторезистивних властивостей мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ. Показано, що важливою умовою реалізації спін-залежного розсіювання у даних структурах є характер розподілу НЧ у провідній матриці. Додавання шару МШГ на поверхню структури НЧ/МШГ/П змінює характер магніторезистивних залежностей, що пов'язано зі зростанням ефективності спін-залежного розсіювання електронів, що й спричиняє зростання величини МО до 4%.

8. Розроблено математичну модель для розрахунку процесу перемагнічування ансамблів феромагнітних наночастинок на основі феноменологічного рівняння Ландау-Лівшиця та рівняння Брауна. Проведено математичне моделювання процесу намагнічування ансамблів наночастинок Co і Ni у змінному магнітному полі. Результати чисельного моделювання залежностей $M/M_s(B)$ показали, що розрахункові залежності корелюють з експериментальними даними, отриманими методом МОКЕ, з високою точністю за умов, що геометрична модель зразка враховує вплив збільшення розмірів частинок на зображенні атомно-силової мікроскопії явищем конволюції.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspective of spintronic devices // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 19, No 47. – P. 193001.
2. I.Yu. Protsenko, P.K. Mehta, L.V. Odnodvoretz et al. Magnetoresistive Properties of Quasi Granular Film Alloys FexPt_{1-x} at the Low Concentration of Pt Atoms // J. Nano Electron. Phys. – 2014. – V. 6. – P. 01031.
3. Ia.M. Lytvynenko, I.M. Pazukha, B.B. Bibyk, Structural, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Ternary Film Ni-Fe-Co Alloy // J. Nano Electron. Phys. – 2014. – V. 2. – P. 02014.
4. A.P. Singh, M. Mishra, S.K. Dhawan, Chapter in book “Nanomagnetism” (One Central Press: UK: 2014).
5. D. Lisjak, A. Mertelj, Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications // Progress in Mater. Sci.. – 2018. – V. 38, No 9. – P. 2532.
6. Yu. O. Shkurdoda, I.M. Pazukha, A. M. Chornous, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Nanocomposites Based on Co and SiO // Int. J. Min., Metall. Mater. – 2017. – 24, No 12. – P. 1459.
7. L. Vicarelli, S.J. Heerema, C. Dekker, H.W. Zandbergen, Controlling Defects in Graphene for Optimizing the Electrical Properties of Graphene Nanodevices // ACS Nano. – 2015. – V. 9, No 4. – P. 3428.
8. S.B. Dalavi, J. Theerthagiri, M.M. Raja, R.N. Panda, Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline $\text{FexNi}_{80-x}\text{Co}_{20}$ ternary alloys // J. Magn. Magn. Mater. – 2014. – V. 344. – P. 30.
9. A.R. Akbashev, A.V. Telegin, A.R. Kaul, Yu.P. Sukhorukov, Granular and layered ferroelectric–ferromagnetic thin-film nanocomposites as promising materials with high magnetotransmission effect // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – V. 384. – P. 75.
10. S. Behrens, I. Appel, Magnetic nanocomposites // Current Opinion in Biotechnol. – 2016. – V. 39. – P. 89.

11. Yu.I. Dzhezherya, A.F. Kravets, I.M. Kozak, A.Ya. Vovk, A.M. Pogorily, Indirect Exchange Interaction Fields in Magnetic Nanogranular Films // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2014. – V. 6. – P. 02027.
12. Xiaoli Li, Yanchun Li, Yana Shia, Fanfan Du, Yuhao Bai, Zhiyong Quan, Xiaohong Xu, Electrically-controlled resistance and magnetoresistance in a SiO₂-Co film // *Mater. Lett.* – 2017. – V. 194. – P. 227.
13. Проценко С.І. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем (огляд) / С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко // *Успехи физ. мет.* – 2007. – Т.8, №4. – С. 247 – 278.
14. Kuznetsov V.N. Controllability of brushite structural parameters using an applied magnetic field/ V.N. Kuznetsov, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, A.N. Kalinkevich, L.F. Sukhodub// *Materials Science and Engineering C* – 2016. – V. 60. – P. 547 –553.
15. Yang G.H. Formation of metastable phases and their effect on the magnetic properties of Co-Cu multilayers / G.H. Yang, K.W. Geng, F. Zeng // *Thin Solid Films.* – 2005. – V.484. – P.283-288.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3х Т. / [Н.П. Лякишев, С.П. Алисова, О.А. Банных и др.]; под ред. Н. П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – 992 с. Cheshko I.V. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au / I.V. Cheshko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, M.O. Shumakova, O.P. Tkach // *JNEP.* – 2016. – V.8 No 4(1). – P.04028 – 04035.
17. Nabika H. Microstructure and electron transport properties of AuCo nano-alloys embedded in polyacrylonitrile thin films / Nabika H., K.Akamatsu, M.Mizuhata et al. // *J. Mater. Chem.*– 2000. – V.208. – P.244-2456.

18. Aziz A. Correlation between the structural and transport properties of granular CoAg systems prepared by MBE / A.Aziz, S.M.Thompson, K.Ounadjela et al. // *J.Magnet. Magn. Mat.* – 1995. – V. 148. – P. 313-321.
19. Проценко І.Ю. Формування метастабільних твердих розчинів у плівкових системах на основі Co і Cu, Ag та Au / І.Ю. Проценко, І.В. Чешко // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2009. – Т. 31, № 7. – С. 963–967.
20. Csontos M. Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 184412-1–184412-9.
21. Srivastava A.K. Microstructural investigations on ion beam mixed Fe/Ag multilayer. / A.K. Srivastava, S. Amirthapandian, B.K. Panigrahi et al.// *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* – 2006. – V.244. – P.359-364.
22. Allia P. Magnetic correlation states in cosputtered granular Ag_{100-x}Fe_x films. / Allia P., Coisson M., Spizzo F., Tiberto P., Vinai F.// *Phys. Rev. B.* 2006. – V.73 – P.054409 – 054420.
23. Mukherjee P. Formation of non-equilibrium Fe-Au solid solutions in nanoclusters /Mukherjee P., Zhou Lin, Kramer M. J., Shield J. E.// *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V.102. – P.243103-1 – 243103-4.
24. Mukherjee P. L10 structure formation in slow-cooled Fe-Au nanoclusters / Mukherjee P., Zhang Y., Kramer M. J., Lewis L. H., Shield J. E.// *Appl. Phys. Lett.* – 2012. V.100. – P.211911-1 –211911-3.
25. Seo J.H. Textures and grain growth in nanocrystalline Fe-Ni alloys / J.H. Seo, J.K. Kim, T.H. Yim, Y.B. Park // *Materials Science Forum.* – 2005. – V.475-479. – P.3483 – 3488.
26. E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Canton, C. de Juli6n Fern6ndez, M. Ferroni, F. Gonella, C. Maurizio, P. Riello, C. Sada, C. Sangregorio, B.F. Scremin, Radiofrequency magnetron co-sputtering deposition synthesis of Co-based nanocomposite glasses for optical and magnetic applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 226. – 62.

27. R. Sen, G.C. Das, S. Mukherjee, X-ray diffraction line profile analysis of nano-sized cobalt in silica matrix synthesized by sol–gel method // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 490. – P. 515.
28. P. Gangopadhyay, T.R. Ravindran, B. Sundaravel, K.G.M. Nair, B.K. Panigrahi, Growth of nanoscale cobalt clusters formed during implantation of 2 MeV Co²⁺ ions in a silica matrix // *Nucl. Instrum. Methods B.* – 2008. – V. 266. – P. 1647.
29. Guojian Li, Jianhao Wang, Jiaojiao Du, Yonghui Ma, Tie Liu, Qiang Wang, Effects of applying high magnetic field and doping SiO on magnetoresistance and magnetic properties of evaporated Co thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 441. – P. 448.
30. J.C. Denardin, M. Knobel, L.S. Dorneles, L.F. Schelp, Structural and magnetotransport properties of discontinuous Co/SiO₂ multilayers // *Mater. Sci. Engineer. B.* – 2004. – V. 112. – P. 120.
31. J.L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L.F. Schelp, A. Vaures, Clusters obtained by sputter deposition of cobalt atoms on alumina // *Philos. Mag. A.* – 1999. – V. 79. – P. 2921.
32. W. Wernsdorfer, C. Thirion, N. Demoncy, H. Pascard, D. Mailly, Magnetisation reversal by uniform rotation (Stoner–Wohlfarth model) in FCC cobalt nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V. 242–245. – P. 132.
33. Osamu Kitakami, Hisateru Sato, and Yutaka Shimada, Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No 21. – P. 13849.
34. M Jergel, I Cheshko, Y Halahovets, P. Siffalovic, I. Mat'ko, R. Senderak, S. Protsenko, E. Majkova and S. Luby, Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 135406.
35. T. Hinotsu, B. Jeyadevan, C.N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji, Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 7477.

36. V.V. Matveev, D.A. Baranov, G.Yu. Yurkov, N.G. Akatiev, I.P. Dotsenko, S.P. Gubin, Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 422. – P. 402.
37. R.H. Kodama and A.S. Edelstein, Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite films // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 4316.
38. D.I. Saltykov, Yu.O. Shkurdoda, I.Yu. Protsenko, The Study of Thermal Decomposition of Natural Calcium Carbonate by the Temperature-programmed Mass Spectrometry Technique // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. – V. 10, No 3. – P. 03024.
39. Hakan Kockar, Mursel Alper, Properties of electrodeposited CoFe/Cu multilayers: The effect of Cu layer thickness // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 373. – P. 128.
40. Dongsheng Yao, Shihui Ge, Xueyun Zhou, Study on microstructure and soft magnetism of $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nano-granular films with very high ferromagnetic resonance frequency // *Physica B.* – 2010. – V. 405. – P. 1321.
41. Changzheng Wang, Yiqing Zhang, Peiming Zhang, Yonghua Rong, T.Y. Hsu, Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo–SiO₂ nanogranular films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. 683.
42. Cote L.J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers / Laura J. Cote, Franklin Kim, Jiaying Huan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131, №3. – P.1043 – 1049.
43. Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2D arrays and powders / Solenne Fleutot, Gareth L. Nealon, Matthias Pauly [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №4. – P.1507 – 1516.
44. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays / M. J. Benitez, D .Mishra, P. Szary [et. al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – V.23, №12. – P.126003–1 – 126003–12.
45. Shukla N. Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects / Nisha Shukla, Joachim Ahner, Dieter Weller // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.272-276. – P.E1349 – E1351.

46. Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by Langmuir-Blodgett assembly / Ho Kwon Kim, Cecilia Mattevi, Hyun Jun Kim [et. al.] // *Nanoscale*. – 2013. – V.5, №24. – P.12365 – 12374.
47. 59. Goki E. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / Eda Goki, Giovanni Fanchini, Manish Chhowalla // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3. – P.270 – 274.
48. Harnessing the influence of reactive edges and defects of graphene substrates for achieving complete cycle of room-temperature molecular sensing / Lakshman K. Randeniya, Hongqing Shi, Amanda S. Barnard [et. al.] // *Small*. – 2013. – V.9, №23. – P.3993 – 3999.
49. Rishi R. Wettability of Graphene / Raj Rishi, Shalabh C. Maroo, Evelyn N. Wang // *Nano Lett.* – 2013. – V.13, №4. – P.1509 – 1515.
50. Facile preparation of graphene–Fe₃O₄ nanocomposites for extraction of dye from aqueous solution / [L. Wei, Yao Wu, Jie Chen, Yue Yang] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V.16, №4. – P.609 – 615.
51. Hongkun H. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional Graphene nanosheets coated with high-density Fe₃O₄ nanoparticles / He Hongkun, Chao Gao // *Appl. Mater. Inter.* – 2010. – V.2, №11. – P.3201 – 3210.
52. Depositing Au nanoparticles onto Graphene sheets for simultaneous electrochemical detection ascorbic acid, dopamine and uric acid / [Chunyan Wang, Fucheng Ye, Hongfu Wu, Yong Qian] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – V.8, №2. – P.2440 – 2448.
53. Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition / Kwanpyo Kim, Han-Bo-Ram Lee, Richard W. Johnson [et. al.] // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5. – P.4781–1 – 4781–9.
54. Synashenko O.V. Magnetoresistive Properties of Fe Films and Fe-Based Multilayers / O.V. Synashenko, D.M. Kondrahova, I.Yu. Protsenko // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2010. – V.2.№4. – P. 153-168.

55. Воробйов С.І. Магнетні та магнето резистивні властивості плівок ферромагнітних металів / С.І. Воробйов, Я.М. Литвиненко, І.О. Шпетний, та ін.// *Металлофиз. новейшие технол.* – 2015. – Т. 37, №8. – С. 1049-1062.
56. Шкурдода Ю.О. Структура та магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем на основі пермалою та міді / Ю.О. Шкурдода, А.М. Черноус, В.Б. Лобода, Ю.М. Шабельник, В.О. Кравченко, Л.В. Дехтярук // *Журнал нано- та електронної фізики.* - 2016. - Т.8, №2. – С.02056-1 – 02056-6.
57. T. Lorenz, A. Käufler, Y. Luo, M. Moske, K. Samwer / *Dependence of Magnetic Anisotropy and Magnetoresistance of Ni₈₁Fe₁₉-Films on Annealing* // *Condensed Mater.* – 1999. – P.9902222(14p.).
58. Patrin K.G. Magnetism and Magnetoresistance in NiFe/Bi/NiFe Films / K.G. Patrin, V.Yu. Yakovchuk, G.S. Patrin, S.A. Yarikov // *Solid State Phenomena.* –2012. – V.190. – P.439 – 442.
59. McGuire T.R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T.R. McGuire, R.I. Potter // *IEEE Transact. Magn.* – 1975. – V.11, № 4. – P.1018 – 1038.
60. Don Ho K. Influence of easy magnetization axis orientation on magnetization reversal in permalloy strips / Dong Ho Kim, Tae- Jong Hwang, Kwang- Su Ryu, Sung- Chul Shin // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2008. – V.5, №1. – P.405 – 408.
61. Nagura H. Influence of third elements on the anisotropic magnetoresistance in permalloy films / H. Nagura, K. Saito, K. Takanashi, H. Fujimori // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V.212. – P.53-58.
62. Tabakovic I. Effect of magnetic field on electrode reactions and properties of electrodeposited NiFe films / I. Tabakovic, S. Riemer, V. Vas'ko, V. Sapozhnikov, M. Kief // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V.150.–P.635.
63. R. O'Handley *Materials: Principles and Applications* // *Modern Magn. Mater.* (Wiley, New York, 2000).

64. Jian-Quing Wang Transition metal granular solids: Microstructure, magnetic properties and giant magnetoresistance / Jian-Quing Wang and Gand Xiao // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, № 6. – P. 3982-3996.
65. Tamisari M. Correlation between structural and giant magnetoresistance properties of Fe-Ag nanogranular films / Tamisari M., Spizzo F., Sacerdoti M., Battaglin G., Ronconi F.// *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. 13. – P. 5203-5210.
66. Alof C. Interface contribution to giant magnetoresistance in granular AgFe studied with Mossbauer spectroscopy / Alof C., Stahl B., Ghafari M., Hahn H. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88, № 7. – P. 4212-4215.
67. J.G. Na Anisotropic giant magnetoresistance induced by magnetoannealing in FeAg granular films / J.G. Na, C.T. Yu, X.G. Zhao, W.Y. Lai, H.L. Luo, J.G. Zhao // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V.76. – P.6484 – 6486.
68. Iannotti V. Evidence of giant magnetoresistance effect in heterogeneous nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition /, S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, C. Campana, C. Hison, L. Lanotte // *J. Mater. Process. Technol.* – 2008. – V.208. – P.409 – 414.
69. Shuxiang L. Giant Magnetoresistance of Fe/Ag Multilayer Films with Ultrathin Fe Layers /, Yu. Chengtao, Y. Minglang, L. Wuyan, W. Yizhong // *Chin. Phys. Lett.* – 1994. – V.11. – P.775 – 779.
70. Li S. Layer thickness and temperature variation of the giant magnetoresistance in Fe/Ag multilayers / S. Li, C. Yu, W. Lai, Y. Wang Y., Yan M. *J. Appl. Phys.* – 1995. – V.78. – P.405 – 408.
71. Birlikseven C. A Magnetization and GMR Study on Multilayered Fe/Ag/Co Thin Film / C. Birlikseven, A. Bek, H.Z. Durusoy // *Turk. J. Phys.* – 1999. – V.23. – P.1101 – 1106.
72. Grunberg P. Layered magnetic structures in research and application // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P.239-251.
73. Johnson B. Magnetic materials and structures for thin-film recording media / Johnson B., Kenneth E. // *J. Appl.Phys.* – 2000. – V.87, №9. – P. 144-151.

74. Nepijko S.A. Sensor and microelectronic elements based on nanoscale granular systems (review) / S.A.Nepijko, D. Kutnyakhov, L.V. Odnodvoretz, S.I. Protsenko, G.J. Schonhense // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V.12 (13). – P.6263 – 6281.
75. Melo L.G.C. Optimization of the magnetic noise and sensitivity of giant magnetoimpedance sensors / L. G. C. Melo, D. Ménard, A. Yelon, L. Ding, S. Saez, and C. Dolabdjian // *Journal of App. Phys.* – 2008. – V.103. – P.033903-1 – 033903-6.
76. Lupu N. Magnetic properties of new glassy Fe–Au(Cu)–B alloys / N. Lupu Ak.Inoue // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2005. – V.290-291. – P.1412-1418.
77. Pohorilyi A. Magnetic properties of heterogeneous (FeNi)–Ag films in a wide composition range / A. Pohorilyi, A. Kravets, E. Shypil // *Thin Solid Films.* – 2003. – V.423, №2. – P. 218-223.
78. Dieny B. Structural, magnetic and transport properties of NiFe χ Ag (1– χ) heterogeneous alloys / B. Dieny, S.R. Teixeira, B. Rodmacq, C. Cowache, S. Auffret, O. Redon, J. Pierre // *J. Magn. Magn. Mat.* – 1994. – V.130. – P.197 – 215.
79. M.L. Watson, J.A. Barnard, S. Hossain, M.R. Parker, *J. Appl. Phys.* 70 (1993) 5506.
80. Stavroyiannis. S. Annealing time dependence of structural and magnetotransport properties of Ni₈₁Fe₁₉(2 nm)/Ag(4 nm) multilayers // *Materials Science and Engineering.* – 2002. – V. 90, № 2. – P. 180 – 184.
81. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // *Mater. Sci. Eng. B.* – 1995. – V. **31**. – P. 219-223.
82. S. Honda and Y. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 93: 7936 (2003).
83. Tunneling magnetoresistance of ultra-thin Co–SiO₂ granular films with narrow current channels / S. Honda, M. Hirata, M. Ishimaru, *J Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 290. - P. 1053-1055.

84. Magnetic force microscopy study of domain structures in magnetoresistance $(\text{Ni}_{74}\text{Fe}_{16}\text{Co}_{10})_x\text{Ag}_{1-x}$ granular films / H. Wang, W.Q. Li, S.P. Wong et al. // Mater. Charact. – 2002. – V. 48. – P. 153-158.
85. Study on GMR in Co-Ag thin granular films / H. Sang, Z.S. Jiang, Y.W. Du // J. Magn. Mater. – 1995. – V. 140/144. - P. 589-590.
86. A phenomenological theory of the granular size effect on the giant magnetoresistance of granular films / C. Wang, Z. Guo, Y. Rong // J. Magn. Mater. – 2004. – V.277. – P. 273–280.
87. Wang C. Designs of higher tunnelling giant magnetoresistance in granular films // C. Wang, Y. Rong, T.Y. Hsu (Xu Zuyao) // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 379–382.
88. Concentration and heat treatment effects on magnetoresistive properties of Ag-added Ni₈₀Fe₂₀ film systems / I.M. Pazukha, D.O. Shuliarenko, O.V. Pylypenko, L.V., Odnodvoretz // J Magn. Mater. – 2019. – V. 290. – P. 89-94
89. Isotropic positive magnetoresistance in Co-Al₂O_n nanocomposites / O.V. Stogneĭ, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, et al. // Phys. Solid State. – 2007. – V. 49. – P. 164-170.
90. Percolation behaviour in the magnetic permeability and electrical conductivity in conducting magnetic – insulating non magnetic binary composites / S. McLachlana, B.T. Doyle, G. Sauti // J. Magn. Mater. Magn. – 2018. – V. 15. – P. 365-370 (2018).
91. E.B. Dokukin, R.V. Erhan, A.Kh. Islamov, M.E. Dokukin, N.S. Perov, and E.A. Gan'shina // Phys. Status Solidi B. 2013. – V. 250, No. 8. – P. 1656.
92. Spin-dependent transport of Co–SiO₂ granular films approaching percolation / S. Sankar, A.E. Berkowitz, David J. Smith // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, No 21. – P. 14273
93. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 6995

94. Dozier D. Synthesis of Iron Oxide nanoparticles with biological coatings / David Dozier, Soubantika Palchoudhury, Yuping Bao // JOSHUA. – 2010. – V.7. – P.16 – 18.
95. McBain S.C. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery / S. C. McBain, H. HP. Yiu, J. Dobson // Int. J. Nanomedicine. – 2008. – V.3, №2. – P.169 – 180.
96. Vestal C.R. Magnetic couplings and superparamagnetic properties of spinel ferrite nanoparticles: PhD thesis / Christy Riann Vestal // Georgia Institute of Technology. – Atlanta, 2004. – 256 p. 25.
97. Synthesis of core/shell spinel ferrite/carbon nanoparticles with enhanced cycling stability for lithium ion battery anodes / Yun-Ho Jin, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim [et al.] // Nanotechnology. – 2012. – V.23, №12. – P.125402–1 – 125402–6.
98. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2013. – V.563. – P.6 – 11.
99. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nano-octahedrons by EDTA-assisted hydrothermal method / Nermin Kasapoglu, Abdulhadi Baykal, Muhammet S. Toprak [et al.] // Turk. J. Chem. – 2007. – V.31, №6. – P.659 – 666.
100. Soldano C. Production, properties and potential of graphene / Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin // Carbon. – 2010. – V.48, №8. – P.2127 – 2150.
101. Graphene prepared by one-pot solvent exfoliation as a highly sensitive platform for electrochemical sensing / Can Wu, Qin Cheng, Kangbing Wu [et. al.] // Anal. Chim. Acta. – 2014. – V.825. – P.26–33.
102. Large scale production of highly-qualified graphene by ultrasonic exfoliation of expanded graphite under the promotion of (NH₄)₂CO₃ decomposition / Yunwei Wang, Xili Tong, Xiaoning Guo [et. al.] // Nanotechnology. – 2013. – V.24, №47. – P.475602–1 – 475602–23.

103. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / Keith R. Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2014. – V.13, №6. – P.624 – 630.
104. Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Intercalated Graphite / Ming Zhou, Tian Tian, Xuanfu Li [et. al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V.9. – P.810 – 135 820.
105. Expanded graphite/phenolic resin-based carbon composite adsorbents for postcombustion CO₂ capture / [Yonggang Jin, Chi P. Huynh, Stephen C. Hawkinsc, Shi Su] // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – P.62604 – 62610.
106. Compton O.C. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials / Compton O. C., Nguyen S. T. // *Small.* – 2010. – V.6, №6. – P.711–1 – 711–23.
107. Mao S. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress / Shun Mao, Haihui Pu, Junhong Chen // *RSC Adv.* – 2012. – V.2, №7. – P.2643 – 2662.
108. The chemistry of graphene oxide / [Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff] // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V.39, №1. – P.228 – 240.
109. Chua C. K. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint / Chua C. K., Pumera M. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V.43, №1. – P.291 – 312.
110. Pei S. The reduction of graphene oxide / Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng // *Carbon.* – 2012. – V.50, №9. – P.3210 – 3228.
111. Dongzhi Z. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly / Zhang Dongzhi, Jun Tong, Bokai Xia // *Sens. Actuat. B.* – 2014. – V.197. – P.66 – 72.
112. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide / Syed Muhammad Hafiz, Richard Ritikos,

- Thomas James Whitcher [et. al.] // *Sens. Actuat. B.* – 2014. – V.193. – P.692 – 700.
113. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications / Zheng Bo, Xiaorui Shuai, Shun Mao [et. al.] // *Sci. Rep.* – 2014. – V.4. – P.4684–1 – 4684–8.
114. Grosso D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation / David Grosso // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21, №43. – P.17033 – 17038.
115. Hall D.B. Spin coating of thin and ultrathin polymer films / David B. Hall, Patrick Underhill, John M. Torkelson // *Polymer Engineering and Science.* – 1998. – V.38, №12. – P.2039 – 2045.
116. Layer-by-layer spray deposition and unzipping of single-wall carbon nanotube-based thin film electrodes for electrochemical capacitors / Chun Huang, Nicole Grobert, Andrew A.R. Watt [et. al.] // *Carbon.* – 2013. – V.61. – P.525 – 536.
117. Advancing spray deposition for low-cost solar cell production / K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert [et. al.] // *Solar and Alternative Energy.* – 2009. – SPIE Newsroom.
118. Gennes P.G. Deposition of Langmuir–Blodgett layers / P.G. de Gennes // *Colloid. Polym. Sci.* – 1986. – V.264, №5. – P.463 – 465.
119. Volmer M., Neamtu J., Electrical and micromagnetic characterization of rotation sensors made from permalloy multilayered thin films // *J. Magn. Mater.* – 2010. – V. 322. – P. 1631-1634.
120. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості плівок сплаву Ni-Cu в температурному інтервалі 300-700 К / Лобода В.Б., Пирогова С.М., Проценко С.І. // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.* – 2001. – № 3(24)-4(25). – С. 74-83.
121. Nitric dioxide and acetone sensors based on Iron Oxide nanoparticles / Ivanco J., Luby S., Jergel M. [et. al.] // *Sensor Lett.* – 2013. – V.11, №12. – P.2322 – 2326.

122. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / Keith R. Paton, Eswaraiiah Varrla, Claudia Backes [et. al.] // Nat. Mater. – 2014. – V.13, №6. – P.624 – 630.
123. Theory note 2. What and why: Langmuir-Blodgett films – <http://www.biolinscientific.com/>
124. Проценко І.Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко; [навч. посібник]; за заг. ред. проф. Проценка І.Ю.– Суми: СумДУ, 2007. – 264 с.
125. Проценко І.Ю. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки: лабораторні і практичні заняття [навч. посібник] / І.Ю. Проценко, Л.В. Однодворець. – Суми: СумДУ, 2011. – 232 с.
126. Тищенко К.В. Програмне забезпечення для розшифрування картин дифракції за спектром інтенсивності / К.В. Тищенко // Матеріали ІІ наукового семінару [«Сучасні проблеми наноелектроніки»], Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка. – 2011. – С. 60 – 62.
127. Зленко В.О. Одержання малих частинок Cu і Ni методом диспергування / В.О. Зленко, С.І. Проценко // Металлофіз. и новейш. технол. – 2011. – Т.33, № 4. – С. 495–500.
128. Зленко В.О. Двошарові плівки Cu/наночастинки Ni/підкладка / В.О. Зленко, С.І. Проценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9, № 3. – С. 607–615.
129. Зленко В.О. Формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним розподілом магнітних гранул на основі масивів наночастинок Co / В.О. Зленко, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, А.В. Боюн, А.А. Возний // Ж. нано- електрон. фіз. – 2012. – Т.4, № 4. – 04023.
130. Автоматизированный комплекс исследований терморезистивных свойств наноструктурированных пленочных систем / Зленко В.О., Проценко С.І., Сафаріч Р. // ЖНЕФ. – 2009. – Т.1, №2. – С.34-42.

131. Direct Observation of Percolation in a Manganite Thin Film / L Zhang, C. Israel, A. Biswas, et al. // *Science*. – 2002. - V. 298. - P. 805807.
132. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. – Москва: ГНТИ, 1963. – 126 с.
133. Gasior W. Heat of formation of FeNi70, FeNi73. 5 and FeNi80 ordered alloys from the homogenous region of the FeNi3 phase / W. Gasior, Z. Moser, A. Debski // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – V.487. – V.132. – P.132-137.
134. C. Wang, X. Xiao, H. Hu, Y. Rong and T.Y. Hsu, Nanoparticle morphology in FeNi–Cu granular films with giant magnetoresistance // *Phys. B*. – 2007. – V. 392. P. – 72.
135. Hojati-Talemi P. Preparation of graphene nanowalls by a simple microwave-based method / Pejman Hojati-Talemi, George P. Simon // *Carbon*. – 2010. – V.48, №14. – P.3993 – 4000.
136. Deposition of few layer graphene nanowalls at the electrodes during electric field-assisted laser ablation of carbon in water / Giuseppe Compagnini, Marco Sinatra, Paola Russo [et. al.] // *Carbon*. – 2012. – V.50, №6. – P.2347 – 2374.
137. Zeng Zh.-g. A simple method for AFM tip characterization by polystyrene spheres / Zh.-g. Zeng, G.-d. Zhu, Zh. Guo, L. Zhang, X.-j. Yan, Q.-g. Du, R. Liu // *Ultramicroscopy*. – 2008. – V. 108. – P. 975–980.
138. Вакштейн М.С. Определение размеров коллоидных квантовых точек в полуконтактном режиме АСМ / М.С. Вакштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов // *Молекулярные технологии*. – 2007.- Т.1. – С. 1–14.
139. Tran Quang Hung. Spin-valve planar Hall sensor for single bead detection / Tran Quang Hung, Sunjong Oh, Jong-Ryul Jeong [et al.] // *Sens. Actuat. A: Phys.* – 2010. – V. 157. – P. 42–46.v.
140. Stuart S. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory / S. Stuart, M. Hayashi, L. Thomas // *Science*. – 2008. – V. 320. – P. 190–194..
141. Investigations of magnetic properties of Tb- doped Ni₇₈Fe₂₂ thin films / C. Luo, L. Sun, Y. Zhang et al. // *Status Solidi C*. – 2012. – V. 9. – P. 81/

142. Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47 – P. 193001.
143. Структурно-фазовий стан, магніторезистивні та магнітні властивості плівок пермалою / Я. М. Литвиненко, І. М. Пазуха, О. В. Пилипенко, В. В. Бібик // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2015. – Т. 37, № 10. – С. 1001–1017.
144. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівок сплаву $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ / О. В. Пилипенко, І. М. Пазуха, А. С. Овруцький, Л. В. Однодворець // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 03022.
145. Effects of Rapid Recurrent Thermal Annealing on Giant Magnetoresistance NiFe/Ag Multilayers / Wen Qi-Ye, Zang Huai-Wu, Jiang Xiang-et al. // *Chin. Phys. Lett.* – 2003. – V. 20. – P. 2242.
146. Shkurdoda Y.O. Effect of thermomagnetic treatment on magnetoresistive properties of trilayer thin films based on $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ and Cu / Y.O. Shkurdoda, I.M. Pazukha, A.M. Chornous // *Intermetallics.* – 2018. – V. 93. – P. 1–5.
147. Structural, magnetic, and transport properties of Permalloy for spintronic experiments / G. Nahrwold, J.M. Scholtyssek, S. Motl-Ziegler [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.108. – P. 013907–013914.
148. Studies of anisotropic magnetoresistance and magnetic property of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ultra-thin films with the lower base vacuum / Shuyun Wang, Tiejun Gao, Cuntao Wang et al. // *J. Alloy and Compnd.* – 2013. – V.554. – P. 405-407.
149. Changzheng Wang. Nanoparticle morphology in FeNi-Cu granular films with giant magnetoresistance / Changzheng Wang, Xiaoguang Xiao, Haiquan Hu, Youghua Rong, T. Y. Hsu// *Physica B.* – 2007. – V.392. – P.72-78.
150. Clusters obtained by sputter deposition of cobalt atoms on alumina / J.L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey et al. // *Philos. Mag. A.* – 1999. - V. 79. - P. 2921-2934.
151. Room temperature tunneling magnetoresistance of electron beam deposited $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ cermet granular films / A.Ya. Vovk, J.Q. Wang, J. He et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. - V. 91. - P. 10017.

152. Structural-Phase State and Electrical Conductivity of Film Structures Based on FCC Phase of Fe-Co and Cu Alloy / D. I. Saltykov, Yu. O. Shkurdoda, I. Yu. Protsenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. – V. 10, No. 3. – P. 03024.
153. OOMMF – object oriented micromagnetic framework (<http://math.nist.gov/oommf/>)
154. Landau L. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies / L. Landau, E. Lifshitz // *Phys. Zs. d. Sowjetunion.* – 1935. – V. 8, № 2. – P. 153–169.
155. Brown Jr. W.F., *Micromagnetics*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York-London, 1963.
156. Nie X. Synthesis, structure, and magnetic properties of ϵ -Co nanocrystalline thin films and annealing effects / X. Nie, J.C. Jiang, E.I. Meletis, L.D. Tung, L. Spinu // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – P. 4750–4755.
157. Usov N.A. Theoretical hysteresis loops for single-domain particles with cubic anisotropy / N.A. Usov, S.E. Peschany // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – V. 174. – P. 247–260.