

УДК 539.216.2; 621.799.14; 537.622

УКПП

№ держреєстрації 0116U002623

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2  
e-mail: [protsenko@aph.sumdu.edu.ua](mailto:protsenko@aph.sumdu.edu.ua)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,  
д-р.фіз.-мат. наук, професор  
\_\_\_\_\_ А.М.Чорноус

### **З В І Т**

**ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

**ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ВЛАСТИВОСТІ  
СПІН-ВЕНТИЛЬНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПЛІВОК  
Fe, Co ТА Ag, Au, Cu І МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК  
(остаточний)**

Начальник НДЧ,  
канд. фіз.-мат. наук., с.н.с.

Д.І. Курбатов

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

С.І. Проценко

Суми – 2018

Рукопис закінчено 20 грудня 2018 року  
Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол №7 від 27.12.2018р.

## СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	20.12.2018 р.	С.І. Проценко (вступ, підрозділи 1.1, 1.2, 3.1, 5.4 висновки)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2018 р.	І.М. Пазуха (підрозділи 3.1, 5.2, перелік джерел посилань)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	20.12.2018 р.	І.В. Чешко (реферат, підрозділи 1.3, 4.2, 5.3)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук,	20.12.2018 р.	Д.М. Кондрахова (підрозділи 2.1, 5.1)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2018 р.	С.І. Воробйов (підрозділ 2.3, 3.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	20.12.2018 р.	Ю. М. Шкурдода (підрозділ 3.3, 4.1, перелік скорочень)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2018 р.	Д. М. Костюк (підрозділи 1.4.1, 2.2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	20.12.2018 р.	К. В. Тищенко (підрозділи 1.4.3, 3.1)
Інженер, канд. фіз.-мат. наук, доцент	20.12.2018 р.	І.О. Шпетний (підрозділ 1.5)
Інженер	20.12.2018 р.	О.С. Динник (підрозділ 2.3)
Інженер, аспірант	20.12.2018 р.	А.М. Логвинов (підрозділи 2.4, 4.3)
Інженер, аспірант	20.12.2018 р.	І.А. Проценко (підрозділ 2.5)
Інженер, аспірант	20.12.2018 р.	Д.О. Шуляренко (підрозділи 1.4.2, 3.1)
Інженер, студент	20.12.2018 р.	М.О. Шумакова (підрозділ 2.3)
Лаборант, студент	20.12.2018 р.	О.В. Бездідько (підрозділ 2.2)
Лаборант, студент	20.12.2018 р.	К.С. Одноворець (підрозділ 1.1)
Лаборант, студент	20.12.2018 р.	С.С. Ільїн (підрозділ 1.2)
Лаборант, студент	20.12.2018 р.	О.В. Коваленко (підрозділ 1.3)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 124 с., 58 рис., 6 табл., 116 джерел.

СПІН-КЛАПАН, ТОНКА ПЛІВКА, МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, ДИФУЗИЯ, ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ, БАГАТОШАРОВА НАНОСТРУКТУРА.

Об'єкти досліджень – процеси фазоутворення, кристалізації, взаємної дифузії атомів під впливом температури та їх взаємозв'язок із електрофізичними, магніторезистивними та магнітооптичними властивостями спін-вентильних структур на основі Fe, Co та Ag, Au, Cu і магнітних наночастинок  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  та  $NiFe_2O_4$ .

Мета роботи полягала у встановленні оптимальних умов формування функціональних елементів спін-клапанних структур на основі Fe і Co та Au і Cu або Ag та упорядкованих масивів НЧ  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  та  $NiFe_2O_4$  з наперед заданими властивостями.

Методи дослідження – методи формування наноструктурованих плівок (метод Ленгмюра-Блоджетт, спін-коатингу та вакуумної конденсації); методи дослідження фізичних властивостей твердих тіл (електронна просвічуючи, растрова та атомно-силова мікроскопія, електроннографія і рентгенографія; вторинно-іонна мас-спектрометрія; чотириточковий метод вимірювання магнітоопору в різних геометрія); математичні методи обробки експериментальних даних та комп'ютерне моделювання і програмування в середовищі LabVIEW.

Запропонована методика формування функціонально елементу спін-клапанів на основі Fe і Co та Au і Cu або Ag та магнітних НЧ  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  та  $NiFe_2O_4$  у результаті досліджень впливу процесів дифузії, фазоутворення, пакування на їх структуру, фазовий склад та морфологію поверхні в процесі формування та під дією температури з урахуванням наукових наробок вчених України та світу та направлені на вирішення проблем фундаментального та прикладного характеру.

## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних позначень, символів, одиниць і скорочень</b>	5
<b>Вступ</b> .....	6
<b>Розділ 1 Принципи формування та застосування спін-клапанів</b> .....	7
1.1 Спін-клапанні структури на основі плівок феромагнітних та немагнітних металів.....	7
1.2 Принципи формування спін-клапанних структур різних типів.....	8
1.3 Магніторезистивні властивості спін-клапанних структур на основі тонких плівок Fe, NiAg або Cu та Co і Cu.....	14
1.4 Використання магнітних наночастинок на основі Fe і Co при формуванні функціональних елементів спін-клапанів.....	17
1.4.1 Методи отримання магнітних наночастинок .....	17
1.4.2 Формування функціональних шарів з масивів магнітних наночастинок.....	20
1.4.3 Магніторезистивні властивості масивів магнітних наночастинок як фрагментів спін-клапанних структур.....	21
1.5 Застосування додаткових функціональних шарів при формуванні спін-клапанів.....	26
<b>Розділ 2 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag та магнітних наночастинок та методи дослідження їх фізичних властивостей</b> .....	28
2.1 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag із наперед заданими властивостями.....	28
2.2 Формування масивів магнітних наночастинок.....	31
2.3 Підготовка підкладок перед нанесенням наноструктурованих плівок...	35
2.4 Методика дослідження структури та фазового складу плівкових зразків.....	36
2.5 Методика дослідження дифузійних процесів у багатошарових плівкових структурах.....	39
2.6 Методика дослідження магніторезистивних, магнітних та магнітооптичних властивостей металевих багатошарових плівкових структур та упорядкованих масивів магнітних наночастинок.....	40
<b>Розділ 3 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси у спін-клапанних системах на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag та магнітних наночастинок</b> .....	48
3.1 Фазовий склад плівкових наноструктур спін-клапанного типу на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag.....	48
3.2 Особливості структури та морфологія поверхні функціональних шарів спін-клапанів на основі наночастинок .....	56
3.3 Дифузійні процеси в багатошарових плівкових системах на основі Fe, Co і Cu.....	61
<b>Розділ 4 Магніторезистивні властивості спін-клапанних систем на основі Fe, Ni і Ag або Cu та Co і Cu та магнітних наночастинок</b> .....	66

4.1 Магніторезистивні властивості багатошарових металевих плівкових систем спін-вентильного типу.....	66
4.1.1 Магнітоопір плівкових структури на основі Co/Cu (Ag)/Fe.....	66
4.1.2 Термічна стабільність магнітних характеристик плівкових структур на основі Co/Cu(Ag)/Fe.....	73
4.2 Магніторезистивні властивості структур спін-клапанного типу на основі Co і Cu з використанням мультишарів.....	78
4.3 Магніторезистивні властивості функціональних шарів спін-вентильних структур на основі упорядкованих масивів магнітних наночастинок.....	84
<b>Розділ 5 Магнітні та магнітооптичні властивості спін-клапанних систем на основі Fe, Ni і Ag або Cu, Co і Cu та магнітних наночастинок.....</b>	<b>90</b>
5.1 Магнітооптичний ефект Керра та магнітні властивості для спін-вентелів на основі Fe, Co та Au (Ag).....	91
5.2 Магнітооптичні властивості спін-вентильних структур на основі плівок Co і Cu або Fe і Au.....	101
5.3 Вплив температурної обробки на магнітооптичні властивості упорядкованих масивів наночастинок.....	106
<b>Висновки.....</b>	<b>109</b>
<b>Перелік джерел посилання.....</b>	<b>113</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки;

УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;

МО ( $\Delta R/R_0$ )– магнітоопір

ГМО – гігантський магнітоопір;

$B_c$  – коерцитивна сила;

т.р. – твердий розчин;

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

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

$D_i$  – густина матеріалу плівки;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

ВІМС – вторинно-іонна мас-спектрометрія;

$a$  – параметр ґратки;

$d_{hkl}$  – міжплощинна відстань;

$hkl$  – кристалографічні індекси Міллера.

$\Delta R$ – зміна електричного опору зразків при накладанні зовнішнього магнітного поля;

$R_0$ – електричний опір зразка без зовнішнього магнітного поля;

$S_B$  – чутливість до магнітного поля;

$M$ ,  $M_s$ – намагніченість та намагніченість насичення;

$\phi$  – кут повороту зразка;

$B_c(H_c)$ – коерцитивна сила;

$B_s(H_s)$  – поле насичення.

## ВСТУП

Дослідження властивостей та впровадження приладових структур на основі нанорозмірних об'єктів залишається пріоритетним завданням провідних наукових лабораторій України та світу. Зокрема для потреб сучасної функціональної електроніки нового покоління актуальне питання формування нових функціональних наноматеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів у вигляді багатошарових наносистем спін-вентильного типу і вивчення фізичних процесів у них [1]. Ці приладові структури виступають альтернативою відомим напівпровідниковим мікроелектронним елементам та значно розширюють можливості електронних приладів та систем на їх основі по функціональності, енергоефективності, стабільності робочих характеристик під впливом різних фізичних полів, компактності та ресурсозатратності [2].

В роботі запропонована методика формування функціональних елементів спін-клапанів на основі плівок Fe і Co та Au і Cu або Ag та магнітних НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  і різних додаткових функціональних шарів. Представлені результати експериментального дослідження кристалічної структури, фазового складу та дифузійних процесів отриманих функціональних структур [3-8], а також вивчене питання температурної стабільності магніторезистивних та магнітооптичних властивостей цих приладових структур, що визначають температурну стабільність робочих характеристик функціональних елементів на їх основі. Аналіз і узагальнення цих результатів дасть змогу запропонувати конфігурацію спін-вентилів з прогнозованими часовими та термостабільними характеристиками. Крім того результати по формуванню якісних упорядкованих масивів НЧ (УМНЧ) та подальше вивчення їх фізичних властивостей, зокрема магнітресистивних та оптичних, розширюють область використання НЧ високоцілних наноструктурах для збереження інформації і створення хімічних сенсорів.

# РОЗДІЛ 1

## ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПІН-КЛАПАНІВ

### 1.1 Спін-клапанні структури на основі плівок феромагнітних та немагнітних металів

Вперше спін-клапан був виготовлений групою Б. Дені [9] в 1991 р. у вигляді багатошарової системи  $\text{Py/Cu/Pu/Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  шляхом напилення шарів  $\text{Py}$  (пермалой – сплав  $\text{Ni}$  і  $\text{Fe}$ ),  $\text{Co}$  або  $\text{Cu}$  товщиною 2-3 нм на підкладки  $\text{Si}$  (100),  $\text{SiO}_2$  або скла. Мікроструктура цих систем залежала від умов осадження, і способу використання відповідних підшарів. У спін-клапанах на основі  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ ,  $\text{Cu}$  і сплаву на основі  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  відбувається когерентний ріст шарів, для яких середній розмір зерна складає 15-30 нм. Розсіювання на межах зерен зменшується за рахунок зростання середнього розміру зерна, що призводить до збільшення значення гігантського магнітоопору (ГМО).

На рис. 1.1 представлена схема спін-клапана, який складається з двох феромагнітних шарів, немагнітного прошарку та закріплюючого антиферомагнітного шару. Верхній шар називають «вільним», а нижній феромагнітний – «закріпленим». Закріплення магнітного моменту цього шару відбувається внаслідок його сильної взаємодії з антиферомагнітним шаром. Головною умовою успішного функціонування спін-клапанів є обмінна взаємодія верхнього та нижнього функціональних феромагнітних шарів. При накладанні зовнішнього магнітного поля верхній вільний шар перемагнічуються за магнітним полем, антиферомагнітний і закріплений феромагнітний шар залишається намагнічений лише в одному напрямі. Практичне застосування таких структур стало можливим завдяки тому, що в них спостерігаються спін-залежні процеси електроперенесення. А розсіювання електронів на межах поділу між окремими функціональними шарами по спіновим каналам, і при накладанні зовнішнього магнітного поля



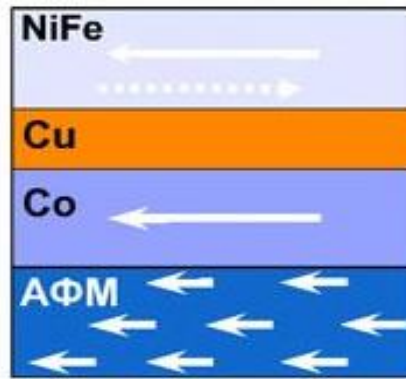


Рисунок 1.1 – Схематичне представлення спінової клапанної структури. Стрілками вказаний напрям локальних магнітних моментів

в них спостерігається явище ГМО.

Винахід спінової клапанної структури дала початок новому напрямку функціональної електроніки – спітроніки [2]. Для подальшого розвитку цього напрямку необхідно було розвивати ідею реалізації спінової залежності розсіювання електронів в наноструктурах [1]. Поєднання різних ідей для оптимізації фізичних властивостей спінової клапанної структури шляхом введення додаткових шарів привело до появи структур спінової клапанної структури з різною кількістю різних варіантів чергування шарів.

## 1.2 Принципи формування спінової клапанної структури різних типів

Зазвичай використовують схему класифікації спінової клапанної структури, яка зображена на рис.1.1. Кожна структура являє собою нову модифікацію. Змінюючи пошарово структури їх розподіляють на модифікації.

Насамперед, у перших спінової клапанних структурах, для яких за рахунок вільного шару Ру, отриманого при кімнатній температурі, значення ГМО становило близько 5%, верхній шар був замінений на Со. Це призвело до збільшення значення МО до 9% за рахунок збільшення коерцитивності. Оптимізація умов осадження для кожного з шарів окремо призводить до підвищення магнітоопору (МО) до 11% в спінової клапанних структурах Со/Сu/Со/ Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> [10].

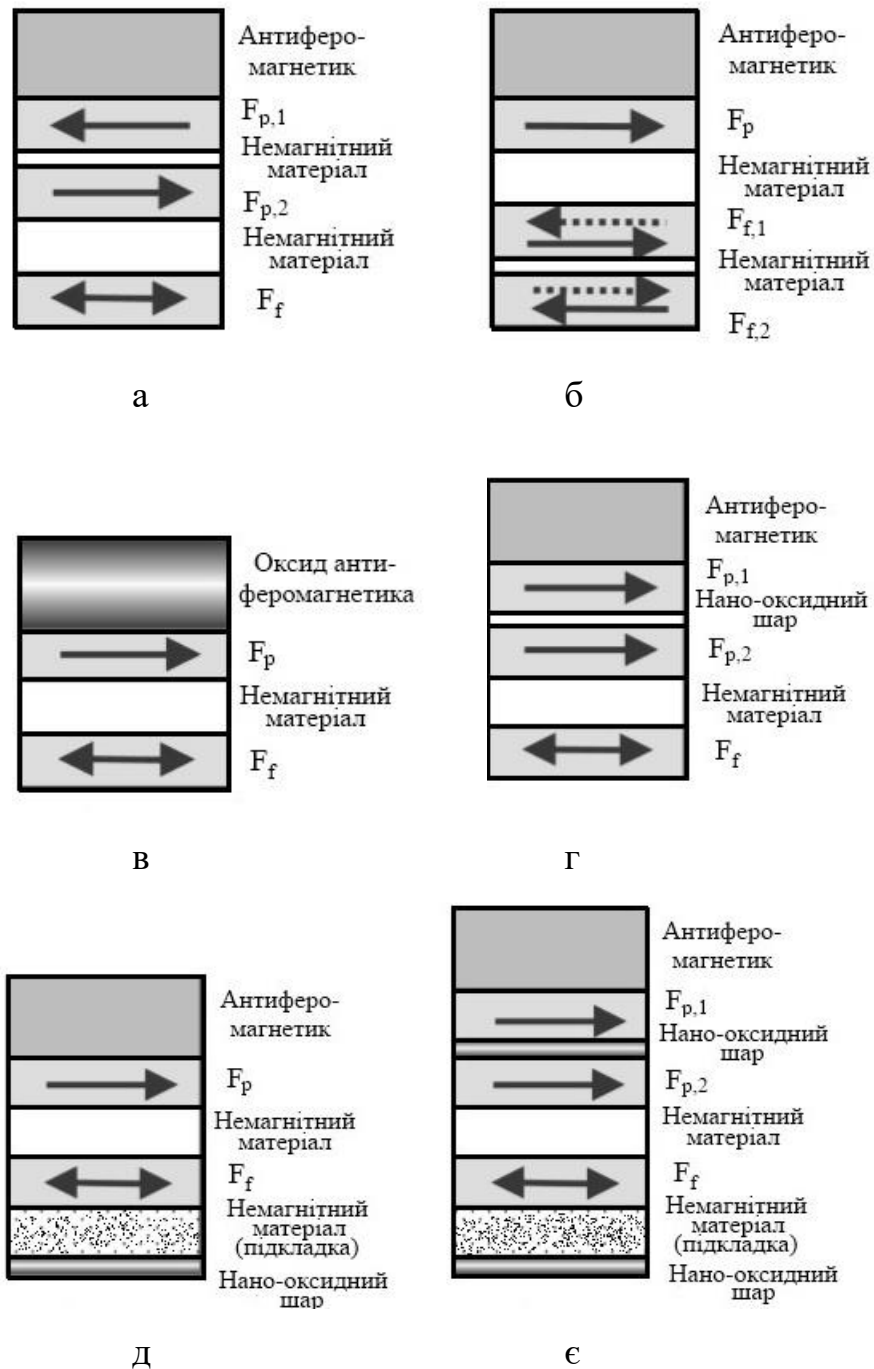


Рисунок 1.2 – Класифікація спін-клапанів: а – із синтетичним шаром, б – з вільним синтетичним шаром; в – з оксидним антиферомагнетиком; г – з нано-оксидним шаром; д – з вільним нано-оксидним шаром; е – з нано-оксидним шаром у вільному феромагнітному шарі.  $F_p$  – феромагнітний закріплений шар;  $F_f$  – феромагнітний вільний шар

МО в простих спін-клапанах, в яких та ж сама основна структура повторюється, по суті змінюється в чіткій послідовності, оскільки високий опір в антиферромагнетиках, таких як  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  призводить до дуже великої ймовірності дифузного розсіювання електронів на поверхні цього шару.

Часто є вигідним використання композитних феромагнітних шарів, які складаються з двох або більше феромагнітних шарів і отримали назву синтетичних (рис. 1.2 а). Найбільш вдалим прикладом є використання композитних вільних шарів, які складаються з комбінації шару  $\text{Ru}$ , для поліпшення магнітної м'якості, і шару  $\text{Co}$  або  $\text{Co}(90)/\text{Fe}(10)$  на межі поділу з проміжним шаром  $\text{Cu}$ , для того, щоб отримати кращу термічну стабільність системи і вищі значення МО. Як показали автори в роботі [11], якщо осадити дуже тонкий шар  $\text{Co}$  на межах поділу  $\text{Ru}/\text{Cu}$  в  $\text{Ru}/\text{Cu}/\text{Ru}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  це може привести до різкого збільшення МО. Значення МО для спін-клапанів з структурою  $\text{Ru}(5,3)/\text{Cu}(3,2)/\text{Ru}(2,2)/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(9)/\text{Cu}(1)$  може становити 2,9% і при відпалюванні збільшуватися до 6,4% [12]. При заміні  $\text{Co}$  на  $\text{Ru}$  в роздільних шарах, збільшення значення МО не спостерігається. При використанні  $\text{Co}$  виникають дві основних проблеми: по-перше, дифузне розсіювання електронів на  $\text{Co}/\text{Cu}$  інтерфейсах, сильніше ніж при  $\text{Ru}/\text{Cu}$ ; по-друге, слід враховувати, що магнітні моменти феромагнітних шарів на межах поділу не завжди однакові.

Також використовувалися шари  $\text{Ni}$ , але вже при осадженні вони перемішуються з  $\text{Co}$ , не даючи чистих результатів, тоді як  $\text{Co}$  і  $\text{Cu}$  не змішуються і дають кращі результати. Обмінні зміщенням в спін-клапанах, з'являються нижче температури магнітного впорядкування. Відповідно до цих міркувань у роботі [12] спостерігали значне зменшення температури намагнічування пермаллою поблизу межі з  $\text{Cu}$ , і «товщина мертвого шару» складає  $0,2 \pm 0,016$  нм. Для інтерфейсів  $\text{Co}/\text{Cu}$ , спостерігався «мертвий шар» товщиною всього  $0,1 \pm 0,02$  нм.

Автори [11] використовували спін-клапани з синтетичними феромагнітними шарами для отримання спін залежної довжини вільного

пробігу в шарах Ru і Co в структурах типу  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{Ru}/\text{Cu}/\text{Ru}/\text{Ru}$ , де частина вільного шару виконує роль шару спін-фільтра. Цей метод був також використаний для вивчення немагнітних шарів. Наявність шарів Co на кордоні розділу покращує термічну стабільність. Автори [13] показали, що вигідніше використовувати  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  замість Co. Автори пояснюють це набагато меншим впливом магнітострикції  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ , і доводять, що важливо, щоб частина вільного шару Ru викликала сильну [111] текстуру в шарі  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ . Найвищі значення МО в межах даного класу були отримані Дені і співавторами в 2000-х роках, а саме 12,0% і 14,7% для PtMn вмісних спін-кляпанів. З модельного дослідження Дені та ін. пояснюється високе значення МО в результаті часткового дзеркального відбиття (замість дифузного розсіяння) на межах поділу фаз  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{PtMn}$ .

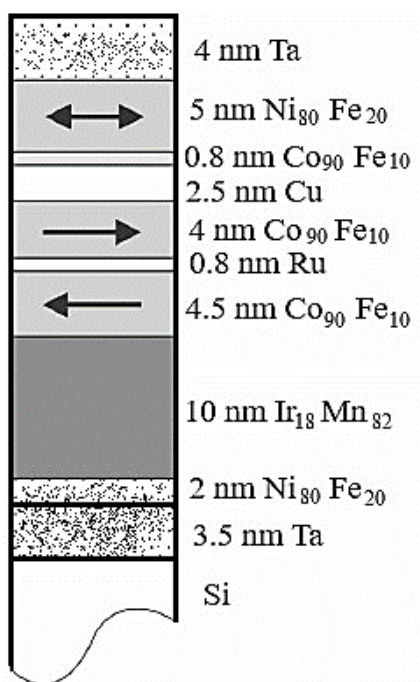
Використання синтетичних шарів може представляти інтерес для розширення поля обмінного зміщення, наприклад, в системах  $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{80}\text{B}_{20}/\text{Ru}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  або  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}/(\text{IrMn})$  [15].

Спін-кляпани з магнітними і немагнітними вільними шарами (рис. 1.2 б) були запропоновані Герні та ін. у 1993 р. [3]. Заміна частини вільного шару на немагнітний не призводить до зменшення МО, за умови, що ймовірність розсіювання неосновних спінів електронів на межі поділу між шарами буде 100% (через сильне розсіювання на інтерфейсі або через об'ємне розсіювання, коли товщина шару більше, ніж середньої довжини вільного пробігу). Феромагнітний шар діє як ідеальний спін-фільтр для електронів. Це наштовхнуло на думку науковців створити альтернативні спін-кляпани, які запобігають негативному впливу шунтування. Зазвичай ці шари на основі Cu, які мають товщину всього 1-1,5 нм.

У спін-кляпані з синтетичним антиферомагнітним шаром густина струму через закріплений шар, як правило, не визначається магнітними властивостями шарів, а визначається сильною антиферомагнітною взаємодією між двома магнітними шарами, що розділені дуже тонким прошарком (зазвичай шаром Ru). На рис. 1.3 представлена структура такого спін-кляпана та залежність

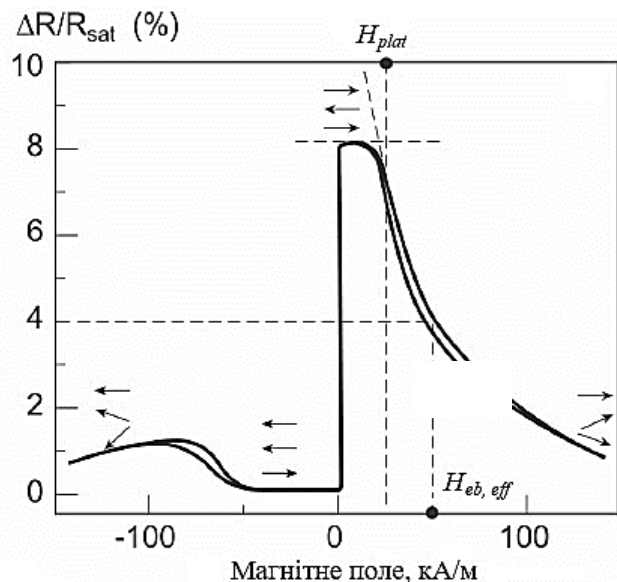
його магнітоопору від магнітного поля взяті із [16]. Якщо структура активної частини таких систем така ж сама як у звичайного спін-клапана, то використання синтетичного антиферомагнітного шару призводить до невеликого зменшення величини відношення МО. Для спін-клапанів з товщиною шару Ru близько 1,04 нм величина МО майже 12 %. Ці результати були отримані після термовідпалювання в магнітному полі при температурі 493 К протягом 2-х годин.

Дослідження МО спін-клапанів, які базуються на оксидних антиферомагнетиках (рис. 1.2 в), таких як NiO або Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, привели до розуміння того, що розсіювання на зовнішніх межах не є обов'язково дифузійним, а може бути (частково) дзеркальним. Зниження дифузійних меж розсіювання призводить до збільшення МО і до зміщення оптимальної товщини феромагнітного шару до низьких значень. Перші спостереження



а

МО, %



б

Рисунок 1.3 – Структура спін-клапана з використанням синтетичного антиферомагнітного шару (а) та залежність його магнітоопору від приложеного магнітного поля при 298 К (б). Із роботи [16]

зміщення оптимальної товщини шару феромагнетика до дуже низьких значень, в поєднання з відносно високими МО, були отримані з досліджень Егелгофа та ін. [17] в одно- і подвійних спін-клапанах з використанням NiO. Вони були першими, хто припустив, що дзеркальне відображення може відігравати певну роль. При вивченні оптимальних товщин шару феромагнетика для спін клапанів на основі NiO / Co / Cu / Co, вони виявили, що оптимальне співвідношення МО отримане для дещо тоншого нижнього шару Co. Такий ефект очікується у випадку коли розсіювання на NiO є частково дзеркальним. Підтримка цієї гіпотези була надана експериментальними та модельними дослідженнями Swagten і ін. (1996, 1998). Вони досліджували спін-клапан типу NiO / Co / Cu / Co / Cu / NiO і зробили порівняння із "стандартним" суцільнометалевим спін-клапаном на основі Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>. Шар Cu мав функцію магнітного відокремлення верхнього шару NiO від вільного шару Co. Шар NiO безпосередньо на поверхню підкладки наносився при 473 К, щоб забезпечити текстуру [111] структури. Інша частина багатошарової структури була отримана за кімнатної температури, щоб уникнути взаємної дифузії між окремими шарами.

Найбільші величини МО (18%) за кімнатної температури були отримані Сугитою та ін. для спін-клапанів типу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co/Cu/Co/Cu. Шар антиферомагнетика  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 нм) був епітаксійно вирощений на плоскій полірованій монокристалічній підкладці  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дослідження спін - клапанів на основі NiO були в основному вмотивовані очікуванням вищої термічної стабільності обмінного поля зміщення в порівнянні з Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>. Чудова корозійна стійкість є ще однією перевагою. Спін-клапани розроблені на основі NiO є оптимізованим поєднанням високого магнітоопору (14%), високої чутливості 11% / (кА / м) і невеликої коерцитивності ( $H_c \approx 0,1$  кА / м).

Надзвичайно вдалою була концепція розроблена групою Каманачі (рис. 1.1 г - є). Дуже тонкий дзеркально відображений нано-оксидний шар у складі спін-клапана дозволяє отримати високі значення МО (до 18%). За

допомогою нано-оксидних шарів в запіннігованому шарі сильний обмінний зв'язок повинен бути збережений, для того, щоб зберегти велику ефективність зміщення обмінного поля. Нано-оксидні шари поблизу вільного шару переважно повинні бути немагнітними, або вони повинні бути відокремлені від вільного шару шляхом використання немагнітного нижнього шару. Немагнітні нано-оксидні шари поблизу вільного шару можуть бути отримані з немагнітних оксидів Cu, Ta або Al.

Систематичне дослідження впливу нано-оксидних шарів на значення МО було здійснено для спін-кляпанів зі структурою (IrMn)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/(CoFeO<sub>2</sub>)/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/Cu/Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>/Cu/TaO<sub>x</sub> [17].

Спін-кляпани на основі нано-оксидних шарів можуть забезпечити комбіновані переваги: дзеркальну межу розсіювання на межі з оксидом, високу термічну стабільність металевих антиферомагнетиків, таких як PtMn або Ir<sub>20</sub>Mn<sub>80</sub>, з підвищеною магнітною і тепловою стійкістю і дуже малою ефективною товщиною вільного магнітного шару. Крім того вони здатні поліпшити термічну стабільність.

### **1.3 Магніторезистивні властивості спін-кляпанних структур на основі тонких плівок Fe, Ni і Ag або Cu та Co і Cu**

Нами у роботі [19] теоретично та експериментально була досліджена залежність магнітоопору (МО) в магнітних тришарових плівках NiFe/Cu/Co. Для всіх досліджуваних невідпалених плівок NiFe/Cu/Co із  $d_{Cu} < 2$  нм спостерігається анізотропний магнітоопір (АМО), що пояснюється структурною несучільністю немагнітного прошарку, внаслідок чого існує досить сильний прямий зв'язок магнітних шарів. Така взаємодія перешкоджає роздільному перемагнічуванню шарів, а отже ефект ГМО не виникає. Ми показали, що для невідпалених зразків із  $d_{Cu} = 2$  нм - 10 нм спостерігається тільки зменшення електроопору при внесенні зразків у магнітне поле незалежно від його напрямку (рис. 1.3 а). Величина МО для

цих плівок становить 0,2 % -1,3 %. Ефект ГМО в даних тришарових системах реалізується. Невелику амплітуду ефекту ГМО можна пояснити або утворенням у структурі на межі поділу шарів парамагнітного твердого розчину (NiFe, Cu), що призводить до «втрати інформації» про свій спін електронами при їх розсіянні, або наявністю «містків» через немагнітний прошарок невеликої ефективної товщини, що призводить до виникнення феромагнітного зв'язку між шарами, і як наслідок, до порушення антипаралельної конфігурації. На рис. 1.3 (б) наведена експериментальна залежність магнітоопору від товщини верхнього (покриваючого) NiFe шару за умови, що товщина базового магнітного шару Co та товщина мідного прошарку є незмінними. Отримані залежності показують, що амплітудне значення ефекту ГМО спостерігається за умови рівності товщин базового та покриваючого шарів металу внаслідок відсутності ефекту шунтування струму. У випадках  $d_2/d_1 \ll 1$  та  $d_2/d_1 \gg 1$  ефект ГМО практично відсутній внаслідок шунтування струму базовим шаром Co чи покриваючим шаром металу.

У роботі [20] викладені результати дослідження впливу товщини мідного шару на магнітні та магнітотранспортні властивості у спін-клапанах структури a/NiFe/Cu/NiFe/FeMn. Було встановлено, що збільшення товщини

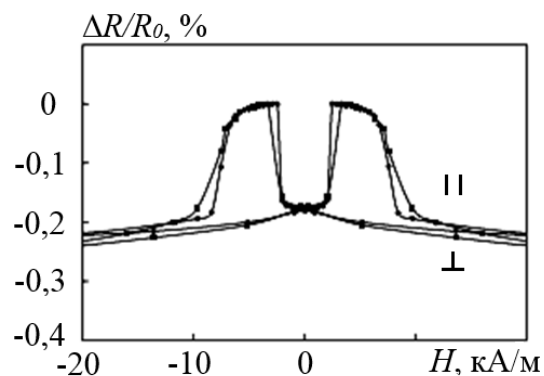


Рисунок 1.3 – Магніторезистивні залежності для структури

$$\text{NiFe/Cu/Co/}\Pi: d_{\text{Co,FeNi}} = 35 \text{ нм}, d_{\text{Cu}} = 5 \text{ нм}$$



мідного шару та викликає зменшення взаємної дифузії між шарами NiFe і FeMn, і, як наслідок, зміну одноосної анізотропії закріпленого шару NiFe, взаємодії між фіксованим шаром NiFe та FeMn, а також поля обмінного зміщення у фіксованому шарі NiFe.

У роботі [12] проводився аналіз іншої тонкоплівкової спін-кляпанної структури, у складі якої присутні пермалой та кобальт. Залежність значення ГМО для  $\text{NiFe}(25)/[\text{Cu}(d_{\text{Cu}})/\text{Co}(1,2)/\text{Cu}(d_{\text{Cu}})/\text{NiFe}(2,8)]_{30}$  від товщини немагнітного шару Cu показує осциляцію величини ГМО, що свідчить про існування обмінної взаємодії у прошарку. Залежність значення ГМО від товщини буферного шару NiFe для  $\text{NiFe}(d_b)/[\text{Cu}(3,6)/\text{Co}(1,2)/\text{Cu}(3,6)/\text{NiFe}(2,8)]_{30}$ , різко зростає, досягає максимуму при  $d_b = 25$  нм, після чого поступово зменшується. Внесок АМО несуттєвий (при товщині півки NiFe не більше 35 нм АМО менше 0,7%).

Крім дослідження впливу товщини та матеріалу магнітних шарів чи немагнітного прошарку на магнітні властивості спін-кляпанів, виконується аналіз впливу умов отримання плівкових систем (рис. 1.4). А саме, авторами [16] була виконана спроба оптимізації значення ГМО за рахунок зміни тиску Ar при магнетронному напиленні. Кожний шар СВ типу NiFe(5)/Cu(3)/Co(3)/П (підкладка – SiO<sub>2</sub>) отримувався при однаковому тиску.

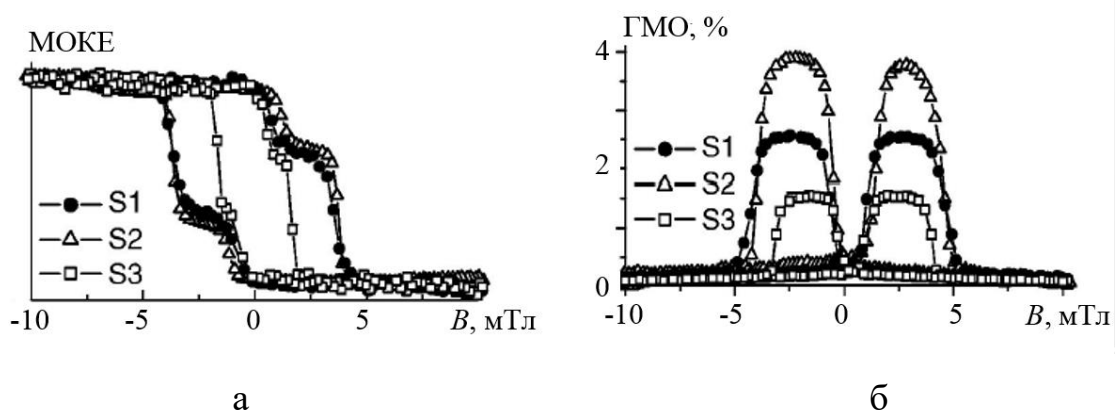


Рисунок 1.4 – Магнітооптичні (а) та магніторезистивні (б) петлі гістерезису для структур NiFe(5)/Cu(3)/Co(3)/П при тиску аргону, Па: 34 (S1), 87 (S2) та 170 (S3). Із роботи [16]

Тиск Ar у системі розпилення був 34 Па, 87 Па та 170 Па (відповідно зразки S1, S2, S3). Виявили, що при зміні тиску залишаються окремі петлі магнітного гістерезису (рис. 1.7, а), які відповідають магнітожорсткому Co та магнітом'якому пермалою. Ступінь антипаралельного впорядкування залишається незмінним. Крім того, залежність значення ГМО від тиску в системі напилення не є монотонною: присутній максимум ГМО 4% при середньому значенні тиску в 87 Па (рис. 1.4 б).

#### **1.4 Використання магнітних наночастинок на основі Fe і Co при формуванні функціональних елементів спін-клапанів**

Подальша модифікація спін-клапанних структур може бути здійснена шляхом введення додаткових шарів або заміна певних функціональних шарів на шари іншої структури. Однією з найперспективніших методик такої заміни стало використання як функціонального феромагнітного або антиферомагнітного шару впорядкованих масивів наночастинок в провідній або непровідній матриці у вигляді тонкого шару [22].

##### **1.4.1 Методи отримання магнітних наночастинок**

Магнітні наночастинки (НЧ) можуть бути виготовлені шляхом поєднання різних матеріалів та різних вихідних фаз. Високий інтерес привертають НЧ оксидів заліза  $Fe_3O_4$  та  $\gamma-Fe_2O_3$ , ферити шпінелі із базовим металом Co або Ni, а також чисті НЧ магнітних матеріалів та їх сплавів. Останнім часом основна увага приділена розробці методів синтезу монодисперсних магнітних НЧ із контрольованою формою, високою стабільністю у розчинах та їх подальшої модифікації. Найбільш ефективними методами для синтезу якісних магнітних НЧ вважаються співосадження, гідротермальний синтез, мікроемульсії, золь-гель реакції.

Важливим питанням залишається синтез магнітних НЧ із збереженням їх стабільності у розчинах протягом тривалого часу без утворення агломерацій або осаду. Для вирішення цієї задачі застосовують різні шляхи їх модифікації, тобто ізоляції одна від одної у розчині (рис. 1.4).

Стабілізація досягається регулюванням сил електростатичного відштовхування [23]. Частинки втрачають стабільність у водному середовищі, коли щільність поверхневого заряду набуває дуже низьких значень. Критичне значення цієї величини називають ізоелектричною точкою або точкою нульового заряду. Тому регулювання електростатичного потенціалу є необхідною умовою отримання стабільного розчину магнітних НЧ. Для попередження агломерацій під час або після синтезу часто використовують ПАР або полімери [20]. Також одним із перспективних напрямів модифікації НЧ вважається їх покриття біологічно активними речовинами (глюконова, лактобіонова, або поліакрилова кислоти) [21]. Це робить можливим їх подальше широке використання у медицині. Ферити шпінелі із хімічною формулою  $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ , де  $Me^{2+}$  - іон двовалентного металу, а іони заліза  $Fe^{3+}$  тривалентні, характеризуються кристалічною структурою типу шпінель.



Рисунок 1.4 – Схематичне зображення функціоналізованої магнітної наночастинки. Із роботи [22]

Уперше вона була винайдена голландськими вченими Е. Вервейем та Е. Хелманом із лабораторії «Філіпс Електронікс» під час другої світової війни (відповідна робота була опублікована у 1947 році [26]). У випадку простих

феритів Me представляє один із двовалентних іонів перехідних елементів, наприклад Mn, Ni, Co, Mg. Можлива також комбінація цих іонів (тверді розчини феритів або змішані ферити). Тривалентні іони заліза у  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  можуть бути повністю або частково заміщені іншими тривалентними іонами, наприклад  $\text{Al}^{3+}$  або  $\text{Cr}^{3+}$  (змішані ферити-алюмінати або ферити-хроміти).

У структурі типу шпінелі аніони кисню утворюють кубічну щільно паковану решітку із параметром  $a$ . У проміжках між іонами кисню знаходяться іони металів, причому вони оточені чотирма або шістьма іонами кисню. Такі групи іонів називають відповідно тетраедричними (A) і октаедричними (B) вузлами. Шпінелі в яких іони  $\text{Me}^{2+}$  знаходяться у тетраедричних вузлах, а іони  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричних, називаються нормальними. Якщо іони  $\text{Me}^{2+}$  і половина іонів  $\text{Fe}^{3+}$  знаходяться в октаедричних вузлах, то шпінель прийнято називати оберненою.

Таким чином, елементарна комірка шпінелі представляє собою куб із подвоєним ребром: вона складається із 8 катіонів A, 16 катіонів B та 32 аніонів кисню [27]. Для кращого уявлення структури шпінелі її елементарну комірку (куб) ділять на вісім «під-кубів» (октантів).

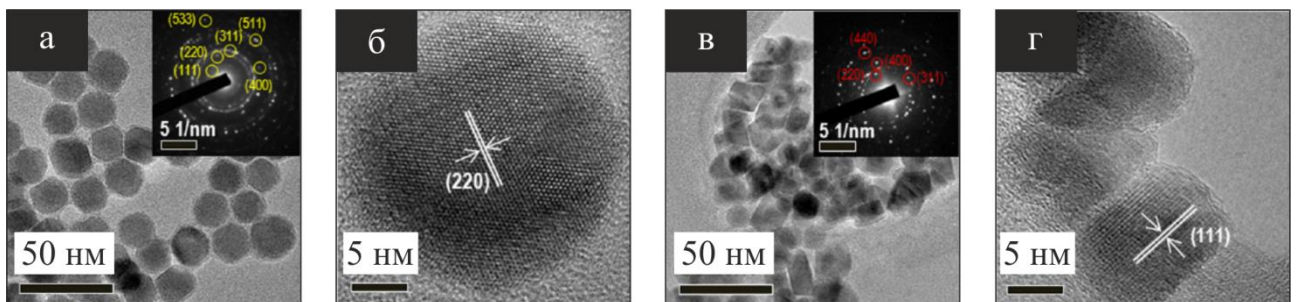


Рисунок 1.5 – Типові мікрознімки отримані методом просвічуючої електронної (а, в) та високороздільної просвічуючої електронної (б, г) мікроскопії НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Вставки на позиціях (а) і (в) ілюструють дифракційні картини НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , відповідно. Із роботи [28]

На рис. 1.5 представлено мікрознімки отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та високороздільної ПЕМ (ВРПЕМ) для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  виготовлених за допомогою термолізу [28]. Монокристалічні НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  з інверсною структурою шпінелі та просторовою групою  $Fd\bar{3}m$  отримані методом співосадження досліджувались авторами роботи [29].

#### 1.4.2 Формування функціональних шарів із масивів магнітних наночастинок

Дослідження фізичних властивостей та подальше застосування магнітних наночастинок ефективно при формуванні упорядкованих масивів наночастинок (УМНЧ) (рис. 1.6), що передбачає формування суцільних плівок цих матеріалів на підкладках відносно великої площі. Більш того, цікавим є формування комбінованих мультишарів таких матеріалів для створення приладів із наперед заданими характеристиками. Для отримання суцільних шарів створено чимало

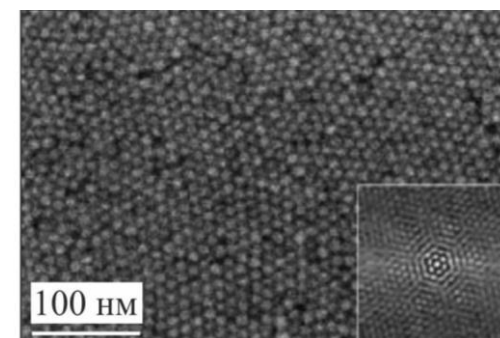


Рисунок 1.6 – Зображення масиву наночастинок отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт. Із роботи [26]

методів таких як занурення, спін-коатинг [31], розпилення спреєм, Ленгмюра-Блоджетт [32] та ін. Їх комбінування дозволяє успішно створювати мультишари будь-яких матеріалів із довільною послідовністю. Важливу роль при формуванні суцільного шару відіграє концентрація матеріалу у

розчиннику. Це стосується переважно методів занурення та спін-коатингу, де за низьких концентрацій практично неможливо отримати суцільний шар матеріалу на поверхні підкладки. Для методу Ленгмюра-Блоджетт низька концентрація компенсується більшою кількістю матеріалу нанесеного на поверхню розділу вода/повітря. Особливості розподілу магнітних НЧ оксидів заліза нанесених методом спін-коатингу на підкладки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  досліджувались у роботі [33]. Вплив надлишкової концентрації сурфактанту на рівномірне упорядкування НЧ FePt на підкладках  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  вивчався авторами роботи [34] із використанням методу занурення. Технології синтезу НЧ дозволяють досягати їх відносно високих концентрацій у розчині.

Поряд із пошаровим формуванням масивів НЧ досить часто використовують методики термічного випарування у вакуумі і хімічної модифікації для декорування різних поверхонь, наприклад графену, наночастинками. При термічному випаруванні на поверхню формуються металічні кластери, що обумовлено особливостями її змочування. Розмір таких кластерів залежить від кількості нанесеного матеріалу та температури підкладки. Зазначені підходи дозволяють декорувати поверхні різноманітними НЧ забезпечуючи відмінну взаємодію на електронному рівні.

### **1.4.3 Магніторезистивні властивості масивів магнітних наночастинок як фрагментів спін-класанних структур**

Магнітні нанокомпозити на основі наночастинок вважаються одним із перспективних типів новітніх магнітних матеріалів. До них відносять як натуральні так і штучні суміші магнітних нанорозмірних частинок вбудованих до немагнітної діелектричної, напівпровідникової або металічної матриці. Дослідження таких систем необхідне для більш глибокого розуміння їх магнітних властивостей (розмірні ефекти), а також внаслідок їх унікального науково-технічного використання [26]. Найчастіше такі системи представлені гранульованими сплавами, які складаються із магнітних частинок (Fe, Ni, Co)

вбудованих до немагнітної матриці ( $\text{SiO}_2$ , BN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cu та ін.). Цікавість до таких систем полягає у можливості отримання наперед заданих магнітних властивостей шляхом контролю розмірів частинок, товщини та типу немагнітної матриці [27], [28]. Так, можливість виникнення гігантського магнітоопору (ГМО) у магнітно неоднорідному середовищі із одно-доменними феромагнітними гранулами було експериментально продемонстровано Хіао та ін ще у 1992 році [29]. Дослідження показали залежність величини ГМО від розмірів магнітних частинок Fe або Co у провідній матриці Cu. У гранульованих сплавах явище ГМО - ізотропна величина. Тобто перпендикулярний та повздовжній магнітоопір (МО) суттєво не відрізняються, а додатковий електричний опір обумовлено розсіюванням на феромагнітних частинках. Більш широко ГМО пояснюється інтерфейсним спін-залежним розсіюванням [30], [31], де важливу роль відіграє шорсткість інтерфейсів [32]. Вивчення ГМО у магнітних/немагнітних гранульованих сплавах Co/Cu, Co/Ag, Fe/Ag та Fe/Cu спричинило розвиток нового напрямку дослідження магнітотранспорту у магнітних плівках [33]. Автори роботи [34] показали вплив спін-залежного розсіювання на магнітних інтерфейсах на формування ГМО у гранульованих сплавах. Результати роботи пояснюють причини збільшення опору і магнітоопору із зменшенням розмірів магнітних зерен.

Цікавими для дослідження також вважають нанокompозити із діелектричною матрицею, які перспективні для використання у діапазоні високих частот. Високе значення величини магнітної проникності на частотах до 1 ГГц було продемонстровано авторами робіт [35] – [37] для композитних тонких плівок із наночастинками Co. З іншого боку автори роботи [38] зазначають про можливість використання багатофазних нанокompозитів на основі ВОГ та суперпарамагнітних наночастинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  вбудованих до полімерної провідної матриці для ефективного поглинання мікрохвильового випромінювання. У даному випадку вимірювання проводились у діапазоні частот 8.2-12.4 ГГц.

Самоупорядковані масиви магнітних НЧ вбудованих до напівпровідникової матриці пористого кремнію виступають перспективними кандидатами для інтеграції спінтронних елементів безпосередньо до структури електронного мікрочіпу. Так, автори роботи [39] показали залежність коерцитивної сили магнітних нанокompatитів від розмірів, форми і особливостей пакування НЧ Co або Ni, а також від морфології поверхні пористого кремнію. Нанокompatитам  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  отриманим золь-гель методом авторами роботи [40] характерне майже лінійне намагнічення у залежності від концентрації НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Слід наголосити, що зазвичай плівкова геометрія спін-вентилів [41] – [44] передбачає наявність суцільної феромагнітної плівки із великими магнітними доменами, що контактують одне з одним. Нижче деякого критичного діаметру утворення магнітних доменів стає енергетично не вигідним. Внаслідок цього частинка переходить до одно-доменного стану, а її поведінка починає сильно залежати від відношення  $U_a/k_B T$ , де  $U_a$  характеризує енергію магнітної анізотропії частинки, а  $k_B$  – константа Больцмана. При низьких значеннях  $U_a/k_B T$  частинка поводить себе як парамагнітний атом (суперпарамагнетизм), тоді як при  $U_a/k_B T \gg 1$  її магнітний момент коливається між напрямками, що відповідають мінімумам вільної енергії [29]. Перемагнічення у цьому випадку відбувається шляхом когерентного обертання спінів. У гранульованих системах із малими одно-доменними частинками розміри феромагнітних доменів залишаються незмінними. Зовнішнє поле лише обертає магнітні вісі частинок. Обертання доповного вирівнювання всіх магнітних осей поступово зменшує опір [45]. Петля гістерезису гранульованої магнітної системи описує обертання магнітних осей. Значення  $D_{cr}$  можуть лежати у діапазоні від 10 до 800 нм, але для більшості матеріалів вони складають менше 100 нм. Величини діаметру однодоменності для феритів шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при кімнатній температурі наведені у табл. 1.1. Магнітна поведінка НЧ у залежності від їх розміру представлена на рис. 1.5.



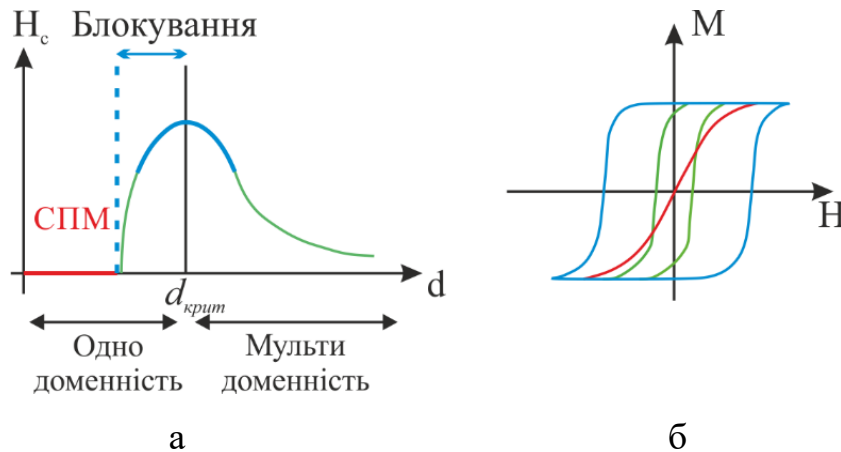


Рисунок 1.5 – Розмірна залежність коерцитивної сили (а) та крива намагнічування (б) наночастинок у залежності від їх розміру в узагальненому вигляді [52]

При рівномірному намагніченні магнітні моменти кожної частинки орієнтовані за напрямом легкої вісі, що зазвичай відповідає деякому кристалографічному напрямку та визначається магнітокристалічною анізотропією матеріалу, яка виникає внаслідок спін-орбітального зв'язку. Вісь легкого намагнічення не залежить від форми та обумовлена структурою матеріалу. Напрямок легкої осі для феритів шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при кімнатній температурі приведені у табл. 1.1. У феритах шпінелі розподіл катіонів між октаедричними та тетраедричними сторонами може впливати на такі фундаментальні магнітні властивості як насичення намагніченості, обмінна взаємодія та температура ферромагнітного упорядкування [49]. Температуру Кюрі для цих матеріалів приведено у табл. 1.1.

Синтезовані гідротермальним методом НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  досліджувались у роботі [54]. Отримані криві намагнічення, що представлені на рис. 1.6 б типові для м'яких магнітних матеріалів, а "S" – подібна форма із незначною коерцитивністю ( $H_c = 0.60$  Ое та  $0.64$  Ое) свідчить про присутність малих суперпарамагнітних частинок. Методом ВМ автори роботи [55] досліджували магнітні властивості НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Отримані високі значення коерцитивності та низьке насичення намагніченості при  $77$  К автори пояснюють ростом магнітної

Таблиця 1.1 – Величина критичного діаметру переходу до одно-доменного стану, вісь легкого намагнічення та температура Кюрі для наночастинок феритів шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Ферит	$D_{\text{cr}}$ , нм	Вісь легкого намагнічення	Температура Кюрі, К
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	128[46]	111[47]	858 [48]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	70 [50]	100[49]	793 [51]

анізотропії, що стримує упорядкування моментів у зовнішньому магнітному полі (рис. 1.6 а).

Авторами роботи [56] спостерігався ефект аномального позитивного магнітоопору для системи НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  (рис. 1.7). Відпал НЧ феритів шпінелі може призводити до укрупнення НЧ та/або утворення чистих фаз складових магнітних матеріалів. Вбудовані до матриць провідних немагнітних металів, наприклад  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ , такі системи можуть проявляти магніторезистивні властивості за рахунок спінобмінної взаємодії на феромагнітно/парамагнітних інтерфейсах. Магніторезистивні властивості упорядкованих масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вбудованих у провідну матрицю  $\text{Cu}$  розглядались у роботі [57].

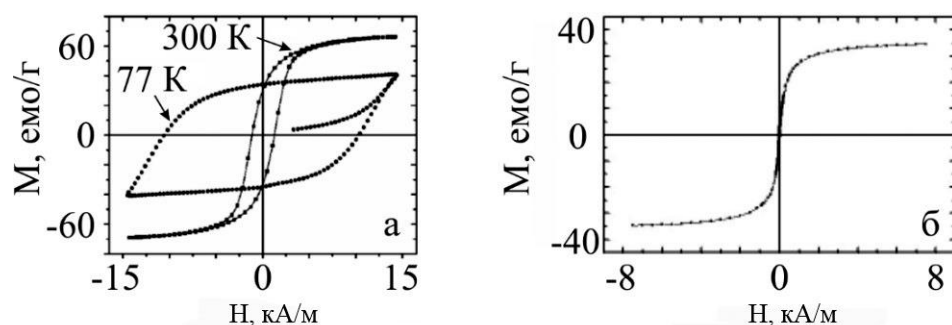


Рисунок 1.6 – Криві намагнічення упорядкованих масивів НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  із середнім розміром 24 нм [55] (а) та для НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із середнім розміром 12 нм (б). Із роботи [63]

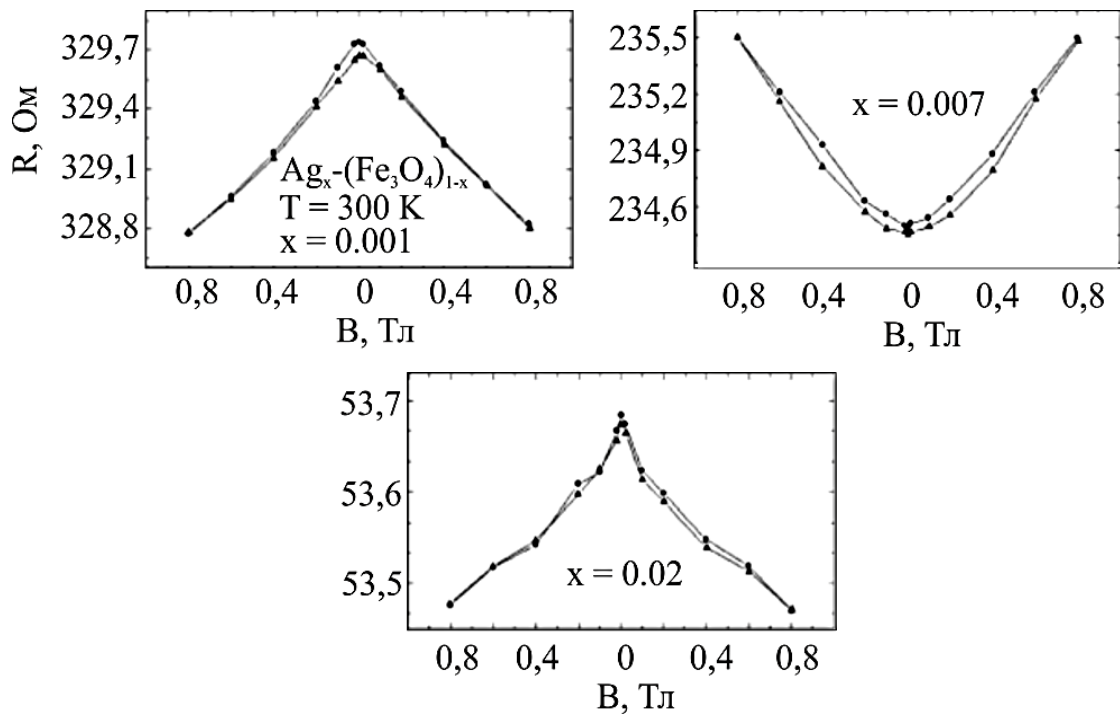


Рисунок 1.7– Магніторезистивні залежності для системи НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  при кімнатній температурі та різних концентраціях атомів Ag системи [56]

### 1.5 Застосування додаткових функціональних шарів при формуванні спін-клапанів

Мультишари на основі Co і Cu, у яких спостерігаються максимальні значення гігантського магнітоопору серед металевих наноструктур мають безліч переваг якщо вони сформовані у вигляді мультишарових структур з товщиною окремих шарів до 2-3 нм (див., наприклад, [67]). При більших товщинах у спін-клапанних структурах спостерігаються небажані ефекти пов'язані з посиленням інтенсивності протіканням дифузійних процесів та утворенням неупорядкованих твердих розчинів [68], що призводять до погіршення стабільності роботи приладових елементів створених на їх основі. Вважається доцільним використання замість одного із функціональних феромагнітних шарів мультишару.

Іншим важливим додатковим шаром може бути Ru. Більшість науковців вважають шари Ru товщиною в діапазоні від 0,7-0,9 нм найбільш

придатними для антиферомагнітного поєднання шарів Co або шарів зі сплаву  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  в спіні-кляпанних структурах на основі синтетичних антиферомагнетиків. Параметр міжшарового з'єднання для ( $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  / 0,8 нм Ru /  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ) може бути від  $-1,5$  до  $-1,7$  мДж / м<sup>2</sup> [3]. Крім того прошарки Ru з товщиною близько 0,8 нм призводять до підвищення адгезії, але у той самий час перемішування шарів Co і Ru призводить до поганої термостабільності.

У роботі [2] запропонували реалізувати більш чутливі головки для зчитування за допомогою спіні-кляпанів з вільним шаром, який складається із синтетичного ферімагнетика у вигляді тришарової системи. Так як і в синтетичних ферімагнетиках тонкий шар Ru з'єднує два феромагнітних шари антиферомагнітно. Звичайно, тришарова система має бути ферімагнітною (не антиферомагнітною), так щоб вільний шар залишався.

Систематичне дослідження властивостей тонких плівок Ru почалося порівняно недавно з робіт [69]. Хоча Ru активно використовувався у метолофізиці для підвищення міцності сплавів. Цей досвід застосування Ru став у нагоді при створенні стійких функціональних приладових структур спінітроніки в поєднанні з магнітними металами VIII групи (Co, Fe та Ni).

В роботах [70, 71] приведені результати дослідження фазового складу тонких плівок Ru. Можна зробити висновок, що складності при отриманні та дослідженні нанорозмірного Ru викликані його хімічною активністю, оскільки поряд з фазою ГЦП- Ru автори фіксують оксидну фазу  $\text{Ru}_2\text{O}$ .

## РОЗДІЛ 2

### ФОРМУВАННЯ СПІН-КЛАПАННИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Co I Cu ТА Fe I Au АБО Ag ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Необхідною умовою отримання ефективних функціональних елементів спінтроники є висока якість їх окремих складових. У такому разі можливо досконало прослідкувати вплив кожного фрагменту на вихідні параметри наноелектронного приладу. Ключове питання формуванні систем на основі наноматеріалів полягає у характері їх розподілу на підкладках. На сьогодні найефективнішим методом залишається вакуумна технологія термоосадження, яка дозволяє контролювати процес утворення наноструктурованих плівок на великих площах. Основна мета розробки нової методики формування систем спін-клапанного типу з використанням наночастинок полягає в отриманні оптимальних параметрів утворення наноструктурованих матеріалів для їх подальшого використання як функціональних елементів спін-клапанних структур.

#### **2.1 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag**

До спін-вентельних структур відносять структури, які складаються з двох феромагнітних шарів, розділених шаром немагнітного матеріалу. Різниця в коерцитивності феромагнітних шарів досягається шляхом підбору їх товщини та типу матеріалу. Як матеріал феромагнітних шарів були вибрані магнітом який Fe та магнітожорсткий Co. Як немагнітний розділяючий шар були вибрані Au або Cu. Товщина магнітних шарів вибиралася виходячи з міркувань того, що товщина шару магнітом'якого матеріалу повинна складати приблизно 16 % від товщини шару магнітожорсткого матеріалу. Відповідно були вибрані товщини 3 та 20 нм. При виборі товщини

немагнітного матеріалу ставилась наступна задача: виключити появу поля зміщення, що є мірою зв'язку феромагнітних шарів. Дана взаємодія може виникнути через наявність мікроотворів у немагнітному шарі, або внаслідок магнітостатичного зв'язку, що обумовлений шорсткістю поверхонь шарів. Оптимальне значення товщини немагнітного прошарку становить (5 – 6) нм. При такій товщині досягається окреме перемагнічування феромагнітних шарів тобто виникає антиферомагнітне впорядкування. Слід відмітити що такі спін-клапани зазвичай називають псевдоспін-вентильними структурами.

Багатошарові металеві структури конденсувалися методом термічного випарування на аморфні кремнієві підкладки з природним шаром оксиду кремнію  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при тиску залишкових газів  $1 \cdot 10^{-7}$  Па. Швидкість конденсації шарів підбиралася таким чином, щоб звести до мінімуму ймовірність їх перемішування. Вона становила 0,3; 0,3 та 0,9 нм/хв. для Co, Fe та Au.

За методикою описаною вище були сформовані структури спін-вентильного типу на основі Fe, Co та Ni:

I серія: Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П, Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П, Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П;

II серія: Au(3)/Co(3)/Ag(6)/Fe(20)/П, Au(3)/Fe(20)/Ag(6)/Co(3)/П, Au(3)/Fe(3)/Ag(6)/Co(20)/П та Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П;

III серія: Co(5)/Ag( $d_{\text{Ag}}$ )/Py(30)/П та Co(30)/Ag( $d_{\text{Ag}}$ )/Py(5)/П ( $d_{\text{Ag}} = 3-15$  нм).

Для порівняння були отримані тришарові зразки на основі Ag та Co шляхом пошарової конденсації у вакуумній установці ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери  $10^{-3}-10^{-4}$  Па). Конденсація здійснювалася методом електронно-променевого випаровування при температурі підкладки (П)  $T_{\text{п}} = 430$  К з наступним термовідпалюванням до  $T_{\text{в}} = 750$  К. Товщини магнітних шарів залишалася сталими і становили відповідно 5 і 30 нм. Товщина немагнітного прошарку змінювалася в межах від 5 до 12 нм для того щоб підібрати значення, при якому можна виключити появу прямої обмінної взаємодії між шарами феромагнетиків та шунтування структури в цілому.

Вимірювання товщини зразків проводилося в процесі конденсації методом кварцового резонатора.

Для дослідження впливу термообробки на фізичні властивості сформованих наноструктур проводилося відпалювання у вакуумі за схемою «нагрівання → витримка при заданій температурі протягом 20 хв. → охолодження». Термообробка зразків проводилась у вакуумній камері при тиску залишкової атмосфери  $10^{-4}$  Па. Зразки відпалювалися у вакуумі до температур  $T_b = 450, 600$  та  $750$  К. Такий підхід дозволив мінімізувати вплив кисню на досліджуваний зразок при високих температурах. Для рівномірного нагрівання була використана система з керамічним нагрівальним елементом Testra HTR1001 та контролером з пропорційно-інтегрально-диференціальним регулятором Testra HC3500 [72]. Керування процесом відпалу відбувалось із використанням ПК та програмного забезпечення розробленого у середовищі програмування LabVIEW 12. Процеси нагрівання та охолодження проводились із постійною швидкістю 4-5 К/хв, для рівномірного проходження процесів фазових перетворень.

Для дослідження впливу застосування додаткових функціональних шарів на фізичні властивості спін-клапанів були отримані серії зразків спін-клапанного типу  $Au(10)/Co(x)/Cu(x)/Co(20)/P$ , де  $x = 6 - 10$  нм; серія зразків спін-клапанного типу з використанням мультишарів  $Au(10)/[Cu(3)/Co(3)]_n/Cu(5)/Co(20)/P$  і  $Au(10)/Co(6)/Cu(5)/[Cu(3)/Co(3)]_n/P$  та серія відповідних мультишарів  $Au(10)/[Cu(3)/Co(3)]_n/P$ , де  $n = 4 - 14$ . Всі зразки покривалися верхнім допоміжним захисним шаром  $Au(10)$  для запобігання окисненню робочих шарів  $Co$  та забезпечення надійного контакту при вимірюваннях опору. Таким чином спін-клапані структури запропоновано модифікувати, замінивши один магнітний шар мультишаром. Зазначимо, що застосування мультишарів при формуванні спін клапанів було вивчено і раніше (див., наприклад, [7]), але здебільшого мова йде про спін-клапанний ефект в структурах на основі мультишарів або використання мультишарів на основі рідкоземельних та ферромагнітних металів для формування

антиферромагнітного шару в спін-клапані. У нашому випадку передбачалося, що мультишар може збільшити термічну стійкість всієї приладової плівкової структури. Крім того мультишар у складі спін-клапана може працювати самостійно, що значно розширює функціональність такої структури як приладового елемента спінтроники або чутливого елемента сенсорної електроніки.

## 2.2 Формування масивів магнітних наночастинок

Наночастинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які використовувалися у наших дослідженнях, були отримані методом хімічного синтезу авторами роботи [73] та використовувались без змін.

У дослідженнях НЧ наносились на підкладки модифікованим методом Ленгмюра-Блоджетт на межі поділу повітря/вода в умовах атмосфери (рис. 2.1). Даний метод полягає у формуванні шару матеріалу на поверхні води (1) та її поступовому переносі на підкладку (4). Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприця об'ємом 50 мкл. НЧ наносились із розчину у хлороформі, який ідеально підходить для цього процесу за рахунок високої швидкості випарування. З іншого боку він приводить до агломерації НЧ. Для запобігання їх перемішування із водою через високу масу органічного розчинника, 1 мл хлорної кислоти розмішували в 1 л води. Контроль величини поверхневого натягу для ефективного формування моно- або мультишарових плівок відбувається із використанням вагів Вільгельмі (2), які з'єднуються із поверхнею води через спеціальний хроматографічний папір. 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



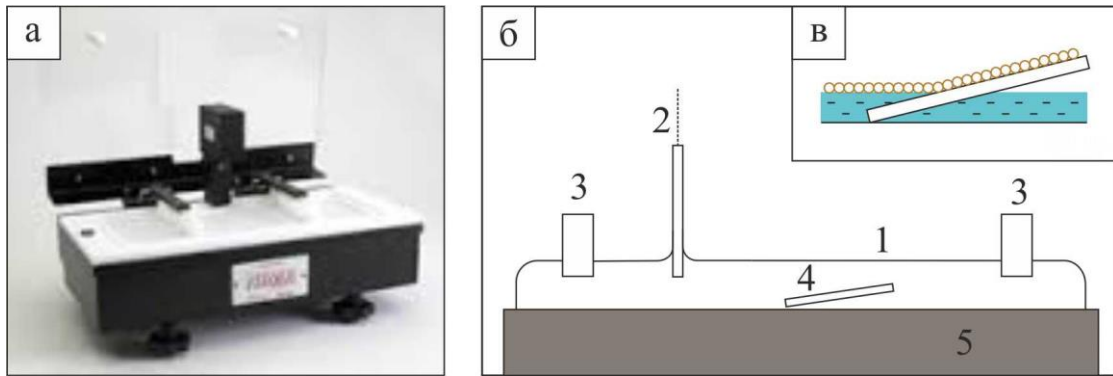


Рисунок 2.1 – Установа для нанесення наноструктурованих плівок методом Ленгмюра-Блоджетт (а). Схематичне зображення основних конструктивних елементів (б): 1 – поверхня води; 2 – датчик поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна. Осадження сформованого шару на підкладку (в)

тефлонової ванни (5) у результаті чого сформований шар осаджується на поверхню підкладки. Досягнення необхідного значення величини поверхневого натягу не завжди свідчить про формування суцільного шару на поверхні води. Для більш точного контролю утворення плівок та моніторингу значення величини поверхневого натягу корисно і ефективно використовувати оптичну мікроскопію у комбінації із Брюстерівською мікроскопією. Це дає змогу наочно спостерігати за процесом формування плівок на поверхні води.

Суть методу Брюстерівської мікроскопії [74] полягає у тому, що для паралельно поляризованого пучка світла, існує кут  $\alpha$ , при якому відсутнє віддзеркалення від поверхні, тобто випромінювання повністю поглинається. Використання даної методики суттєво розширює можливості для дослідження формування будь-яких плівок на поверхнях рідин, оскільки кожна рідина має унікальне значення Брюстерівського кута. Для води величина цього кута складає  $53^\circ$  і розраховується за формулою 2.1:

$$\theta = n_{\text{рідина}} / n_{\text{повітря}}, \quad (2.1)$$

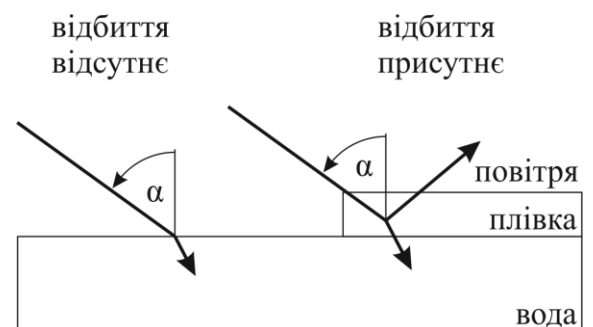
де  $n$  – індекс заломлення відповідної фази.

Зовнішній вигляд та схематичне зображення принципу роботи використаної у дослідженнях установки для проведення Брюстерівської мікроскопії приведено на рис. 2.2. Лазерний пучок проходить через поляризатор та направляється на поверхню води із сформованим шаром матеріалу під кутом  $53^\circ$ . Віддзеркалені промені реєструються за допомогою об'єктиву оптичного мікроскопу. У результаті формується двокольоровий контраст на якому ділянки чорного кольору відповідають за поверхню води без матеріалу.

Вузол формування лазерного пучка побудовано із використанням поляризатора з можливістю програмного регулювання за допомогою крокового двигуна, діафрагма, He-Ne лазер з довжиною хвилі  $\lambda = 632,8$  нм та профілі для конструкції плечей з незмінним кутом падіння лазерного променя  $53^\circ$ . Розроблена установка для Брюстерівської мікроскопії встановлена на оптичному столі із віброзахисними елементами для зниження рівня вібрацій на оптичну систему.



а



б

Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд установки для проведення Брюстерівської мікроскопії (а) та схематичне зображення принципу роботи (б)

Методика Ленгмюра-Блоджетт втрачає ефективність при використанні підкладок із гідрофобною поверхнею, оскільки не всі матеріали однаково якісно можуть бути нанесені на них. Використані у дослідженнях НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  не є виключенням. У такому разі, при необхідності нанесення шару НЧ на гідрофобну поверхню доречно застосовувати методику спін-коатингу [75]. Дана технологія полягає у розподілі розчину по поверхні підкладки під дією відцентрових сил. Характер такого розподілу залежить від швидкості обертання, густини розчину та типу розчинника і поверхні. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 та схематичне зображення процесу спін-коатингу показано на рис. 2.3.

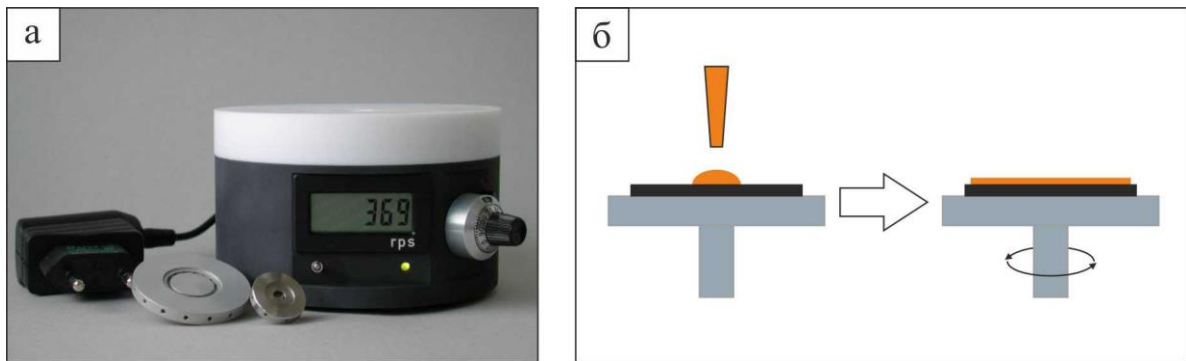


Рисунок 2.3. – Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (а) та схематичне зображення процесу спін-коатингу (б)

Перед нанесенням НЧ було проведено серію експериментів для встановлення оптимальної швидкості обертання та концентрації для отримання моношару НЧ по всій поверхні підкладки. Для цього було підготовлено розчини НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкг/мл у хлороформі. Перед використанням НЧ знаходились у розчині толуену. Для кращого розподілу НЧ по поверхні підкладки його необхідно замінити на хлороформ, що має вищу швидкість випарування та ідеально підходить для нанесення НЧ.

Заміна відбувалась за наступною процедурою. 140 мкл висококонцентрованого розчину НЧ у толуені висушувались в умовах атмосфери. Після додавання відповідної кількості хлороформу, отриманий розчин піддавався ультразвуковій обробці протягом 20 хв. Зразки для дослідження динаміки розподілу НЧ було підготовлено капанням розчинів НЧ із концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкг/мл на кремнієві підкладки ( $\text{SiO}_2$  (500 нм) / Si (001)) що обертались із швидкостями 10, 25, 50, 75 об/с.

### **2.3 Підготовка підкладок перед нанесенням наноструктурованих плівок**

Рівномірне перенесення сформованого на поверхні води шару будь-якого матеріалу на підкладку можливе лише за високого ступеня гідрофільності останньої. Тому етап підготовки зразків має не менш важливе значення, ніж процес формування двовимірного масиву наноструктурованого матеріалу. Електрофізичні та магніторезистивні властивості досліджувались на кремнієвих підкладках із 500 нм шаром діоксиду кремнію ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$  (500 нм)). Їх використання обумовлено мінімізацією впливу кремнієвої основи на проходження струму у досліджуваній системі [76]. Використане при вивченні спектрофотометричних властивостей кварцове скло дозволило розширити діапазон досліджуваних довжин хвиль до глибокого ультрафіолету. Для попередньої очистки на робочу поверхню підкладок наносився шар полімерного лаку. Після його висихання протягом 15 - 20 хв. в умовах атмосфери підкладки переносились до лазерної маркувальної системи TruMark 5000 (компанія «TRUMPF», Німеччина) для нарізання зразків однакових геометричних розмірів. Шар полімеру видалявся із поверхні зразка вже безпосередньо перед осадженням методом Ленгмюра-Блоджетт. Для покращення гідрофільних властивостей такі підкладки опромінювались ультрафіолетовим випромінюванням ( $\lambda = 254$  нм) протягом 15 хв. Зазначений

оптимальний час було підібрано експериментально контролюючи величину контактного кута.

Ступінь змочування твердого тіла рідиною характеризується контактним кутом, величина якого визначає властивості змочування для досліджуваної комбінації рідина-поверхня. При значенні величини контактного кута  $< 90^\circ$  поверхню вважають гідрофільною, а при куті  $> 90^\circ$  – гідрофобною.

Упорядковані масиви НЧ можуть бути використані для модифікації властивостей змочування різноманітних поверхонь. Так, наприклад, шар НЧ кремнію (Si) діаметром 90 нм стрибкоподібно змінює властивості поверхні із гідрофільної на гідрофобну. Такі НЧ використовуються для створення супергідрофобних поверхонь. Змочування відіграє важливу роль при формуванні мультишарових наноструктур методом Ленгмюра-Блоджетт.

#### **2.4 Методика дослідження структури та фазового складу плівкових зразків**

Аналіз структурно-фазового стану сформованих наноструктур проводився після їх безпосереднього формування на підкладках та після термічної обробки при температурах 750 К, 900 К і 1100 К.

Мікроструктурні та дифракційні дослідження проводились методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ-125К у світлопольному режимі та дифракції/мікродифракції електронів. У якості підкладок для цих досліджень було використано карбонові сіточки виготовлені за стандартною процедурою підготовки підкладок для мікроскопічних досліджень [77]. Плівка карбону була отримана методом термічного нанесення у вакуумній камері ВУП 5М при тиску залишкової атмосфери  $10^{-4}$  Па.

Для обробки електронограм отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії було розроблено спеціальне мультифункціональне програмне забезпечення у середовищі програмування LabVIEW 2010. Реалізований у

програмі алгоритм розшифровки електроннограм складається із двох етапів і відповідає загальноприйнятій методиці аналізу дифракційних картин.

На першому етапі для визначення сталої приладу  $C$  обробляється зображення дифракційної картини отриманої від еталонного зразка (наприклад, плівки Al товщиною 30÷40 нм). За допомогою програмного функціоналу визначається центр дифракційної картини та знаходяться необхідні для розрахунку діаметри кілець.

Аналіз електроннограми досліджуваного зразка відбувається на другому етапі із використанням аналогічної процедури пошуку центру та визначення дифракційних кілець для розрахунку. Відмінність від першого етапу полягає у розрахунку невідомих міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$  та параметрів решітки ( $a$ ,  $c$ ) на основі діаметру дифракційних кілець та розрахованої раніше сталої приладу  $C$ . Для розрахунку використовуються відомі співвідношення для кристалів кубічної та гексагональної сингоній.

Для точної оцінки топології поверхні сформованих наноструктур, характеру пакування НЧ, а в окремих випадках і фазового складу, широко застосовується атомно-силова мікроскопія (АСМ). У наших дослідженнях використовувався атомно-силовий мікроскоп «Джен шен Едж» компанії [78]. АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). При дослідженні плівок із НЧ або 2D матеріалів було використано напівконтактний режим, що значно знижує вплив скануючого зонду на поверхню зразка. Максимальна область сканування складає 100 мкм, що дозволяє якісно дослідити упорядкованість та якість масивів НЧ. Для сканування у великих діапазонах було використано зонди ТЕСПА, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм. Отримання вищої роздільної здатності для дослідження локального характеру пакування НЧ або нанорозмірного МШГ стає можливим при використанні зондів ТЕСПА-С.

Дослідження морфологічних особливостей УМНЧ проводилося для усіх типів використаних НЧ безпосередньо після їх формування на підкладці незалежно від технології та умов отримання.

На рис. 2.4 а приведені зображення топології поверхні шарів із НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт.

АСМ не завжди ефективна при дослідженні характеру розподілу масивів НЧ на поверхні підкладки. Це пов'язано із відносно високим часом та малим діапазоном вимірювань. Разом із цим при дослідженні нанооб'єктів із розмірами близькими до радіусу скруглення зонду, завжди має місце ефект конволюції [79], що перешкоджає отриманню точних даних про геометричні розміри досліджуваних об'єктів. Для таких задач ідеально підходить растрова або просвічувальна електронна мікроскопія. У дослідженнях використовувався

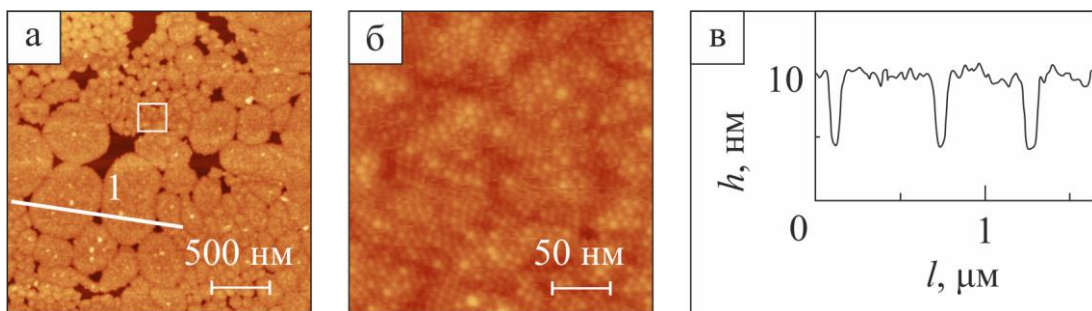


Рисунок 2.4 – Топологія поверхні (а), переріз по лінії 1 (в) та зображення високої роздільної здатності (б) упорядкованих масивів НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт

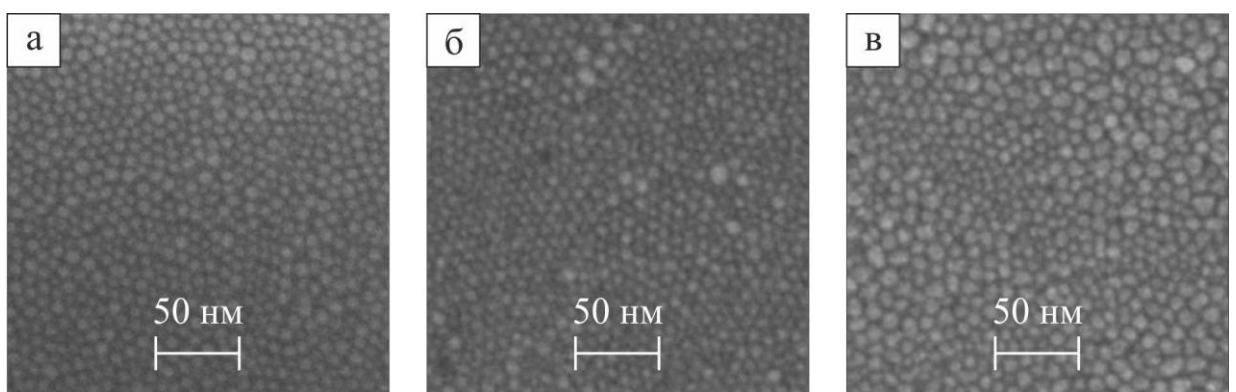


Рисунок 2.5 – РЕМ зображення упорядкованих масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (в) сформованих на поверхні розділу вода/повітря методом Ленгмюра-Блоджетт та осаджених на підкладку  $\text{SiO}_2(500 \text{ nm}) / \text{Si}(001)$

растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F. Детальна інформація про конструкцію даного мікроскопу та принцип роботи РЕМ взагалі наведено у [80]. Рис. 2.5 показує РЕМ знімки УМНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  сформовані методом Ленгмюра-Блоджетт.

З рисунку можна бачити, що при широкому діапазоні розмірів НЧ, отримані в результаті упорядковані масиви мають острівцево-кластерний характер розподілу. Більші за розмірами НЧ сконцентровані у центрах, а менші по краях таких острівців.

## **2.5 Методика дослідження дифузійних процесів у багат шарових плівкових структурах**

Вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС) або іонний мікроаналіз є одним із сучасних фізичних методів визначення елементного та ізотопного складу тонких плівок та поверхні твердого тіла. Він ґрунтується на аналізі результатів зондування досліджуваного зразка пучком прискорених первинних іонів з енергією 1–20 кеВ. При взаємодії з поверхнею ці іони викликають низку процесів і явищ. Для отримання інформації у методі ВІМС використовуються позитивно або негативно заряджені іони, або нейтральні атоми мішені. Простіше використовувати вторинні іони. Оскільки бомбардування досліджуваного зразка первинними іонами призводить до розпилення мішені, то метод ВІМС, окрім якісного і кількісного аналізів, дозволяє здійснювати ще й пошаровий аналіз. Підбираючи енергію зондуючих іонів і примусивши їх рухатися по поверхні мішені, можна пошарово її стравлювати й одночасно аналізувати за допомогою мас-спектрометра хімічний склад розпиленої речовини, тобто одержувати інформацію про розподіл елементів за глибиною зразка.

Для проведення досліджень використовувався вторинно-іонний мас-спектрометр МС-7201 М. Основними блоками пристрою є: джерело первинних іонів, пристрій для установки аналізованих зразків(мішеней),



електростатичні лінзи, що витягують вторинні іони, мас-аналізатор і система реєстрації мас-спектра.

Досліджуваний зразок уводиться через шлюз і розміщується на маніпуляторі у вакуумній камері. Зразок бомбардується пучком первинних іонів. Вибиті з мішені вторинні іони, збираються системою електростатичних лінз, фокусуються у вузький пучок і направляються в часопролітний мас-аналізатор, де відбувається їхній розподіл на пучки іонів з однаковим відношенням маси іона  $m$  до його електричного заряду  $q$ . Після розділення групи іонів з однаковим відношенням  $m/q$  потрапляють у систему реєстрації, де створюють іонні струми, величина яких пропорційна кількості іонів у відповідному пучку. Спочатку ці струми підсилюються, а потім реєструються у вигляді мас-спектру електронним самописним приладом або, пройшовши цифрову обробку в аналого-цифровому перетворювачі, персональним комп'ютером. У першому випадку мас-спектр реєструється на діаграмній стрічці, у другому випадку — виводиться на екран монітора ПК [81]. При дослідженні елементного складу зразків методом ВІМС використовувалися підкладки з ситалу. Розшифровка мас-спектрів вторинних іонів, отриманих у результаті бомбардування зразків первинними іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 5 кеВ, проводилася згідно методики, описаної в [81].

## **2.6 Методика дослідження магніторезистивних, магнітних та магнітооптичних властивостей металевих багат шарвоих плівкових структур та упорядкованих масивів магнітних наночастинок**

Дослідження магніторезистивних властивостей плівкових зразків проводилися при кімнатній температурі з використанням чотириточкової схеми в інтервалі магнітного поля від 0 до 500 мТл [82]. Важливою умовою дослідження магнітоопору є високі вимоги до точності вимірювання електричного опору зразка. У залежності від типу використаних матеріалів та

конфігурації вимірювальної системи електричний опір змінюється у діапазоні 0,1 - 30%. Тому для отримання достовірних даних велика увага приділяється вибору методики вимірювання зміни величини електричного опору та електронних вимірювальних приладів, що дозволяють реалізовувати поставлені задачі. Загальноприйнята методика вимірювання електричного опору плівкових зразків полягає у використанні 4 електричних контактів, два із яких служать для пропускання струму, і два для вимірювання напруги. У залежності від розташування вимірювальних контактів розрізняють лінійну та Ван-дер-Пау геометрії [83] (рис. 2.6). Перевагою геометрії Ван-дер-Пау (див. рис. 2.6 а) є можливість розрахунку питомого опору без будь-яких даних про геометричні розміри зразка [84]. При лінійній геометрії вимірювання опору (рис. 2.6 б) розрізняють перпендикулярну (current-perpendicular-to-plane або CPP конфігурація) або паралельну (current-in-plane або CIP конфігурація) до площини зразка геометрії проходження струму. У свою чергу, зовнішнє магнітне поле може бути поперечним або повздовжнім, у залежності від його напрямку відносно проходження струму. При паралельному магнітному полі  $H$  говорять про повздовжній магнітоопір, а у випадку перпендикулярного магнітного поля про поперечний магнітоопір.

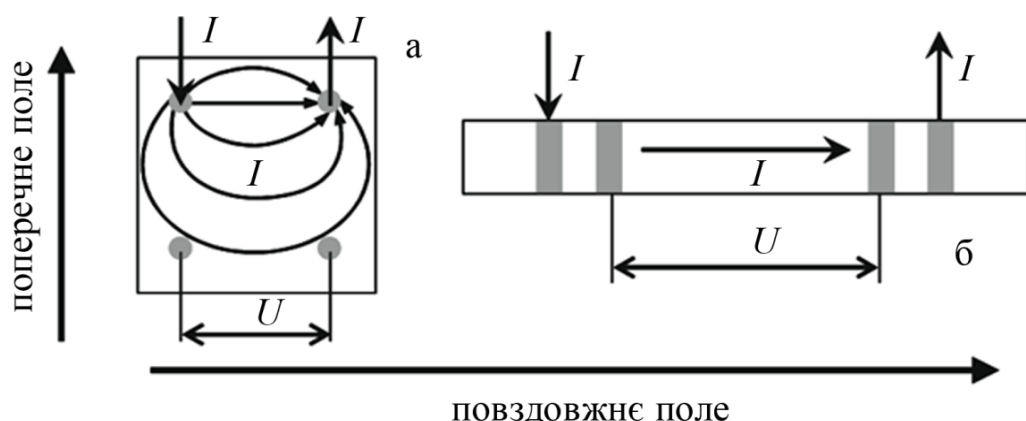


Рисунок 2.6 – Схеми вимірювання опору: а – метод за геометрією Ван-дер-Пау; б – 4-точкова лінійна геометрія

В процесі вимірювання електричний струм був направлений паралельно площині зразка, а вимірювання магнітоопору здійснювалося у трьох геометріях – поздовжній (лінії магнітної індукції  $B$  направлені вздовж напрямку протікання струму), поперечній (лінії  $B$  направлені перпендикулярно до лінії протікання струму) та перпендикулярній (лінії  $B$  перпендикулярні площині зразка). Величина магнітоопору (МО) визначалася за співвідношенням:

$$MO = \Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0, \quad (2.2)$$

де  $R$  і  $R_0$  – опір зразка при заданому полі і при насиченні.

Визначення галузей застосування спін-клапанних структур, були проведені розрахунки чутливості плівкових систем до магнітного поля за співвідношенням:

$$S_B = \left| \frac{(\Delta R / R(B_s))_{\max}}{\Delta B} \right|, \quad (2.3)$$

де  $\Delta R/R(B_s)$  – максимальне значення магнітоопору;

$\Delta B$  – зміна магнітної індукції від насичення (або максимального значення)  $B_s$  до розмагнічування  $B_c$ , величина якої фактично дорівнює  $\Delta B = B_s + B_c$  (рис. 2.7).

Величина  $S_B$  вимірюється в %/Тл (або в %/(кА/м)) і дає розуміння про співвідношення величин магнітоопору та поля насичення.

При формуванні чутливих елементів сенсорів суттєве значення має зд

Дослідження магніторезистивних властивостей наноструктурованих приладових систем на основі НЧ оксидів Fe проводилось у СІР геометрії пропускання струму та змінній геометрії магнітного поля із використанням автоматизованого програмно-апаратного комплексу [85], який було впроваджено в лабораторії мікро- та наноелектроніки кафедри прикладної фізики Сумського державного університету. Даний програмно-апаратний

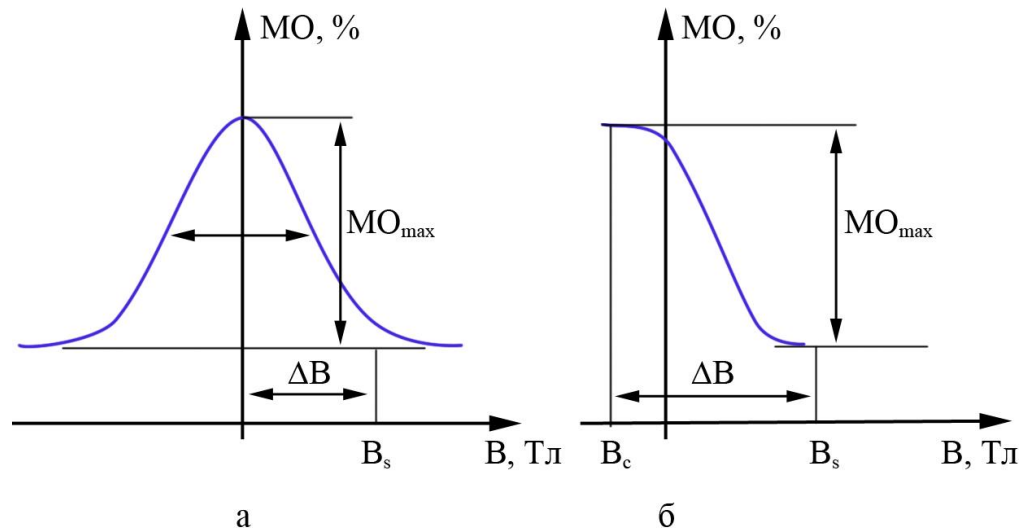


Рисунок 2.7 – Схема визначення чутливості до магнітного поля для випадку магніторезистивної залежності без (а) і з гістерезисом (б)

комплекс складається із мультиметра Keithley 2000, блоку живлення PHILIPSPM2811 та цифро-аналогового електронного модуля NI-USB 6008. Суттєвим обмеженням автоматизованої системи була чітко задана у пам'яті блоку живлення розгортка значень напруги і струму для генерації електромагнітного поля. Розгортка запускала подачею цифрового сигналу +5В із цифрового виходу NI-USB 6008 до тригера блоку живлення. Для підвищення гнучкості проведення вимірювань програмно-апаратний комплекс було вдосконалено перетворювачем інтерфейсів AgilentGPIB-USB, що дозволило керувати блоком живлення та мультиметром із використанням лише GPIB інтерейсу. Для більш прецизійного встановлення кута повороту зразка відносно напрямку магнітного поля замість крокового двигуна було використано сервопривід SR403P. Керування сервоприводом відбувається через спеціальну інтерфейсну плату керування сервоприводами Pololu USB servo controller, та дозволяє паралельного керувати шістьма сервоприводами. Архітектурно програма базується на використанні стейт-машини на базі черги (Queue State Machine) у поєднанні із об'єктно-орієнтованим підходом до програмування [86].

Вивчення магнітооптичних властивостей псевдо спін-клапанних структур проводилося шляхом проведення досліджень магнітооптичного ефекту Керра (МОКЕ) у поздовжній та перпендикулярній геометріях, схематично представлених на рисунку 2.8.

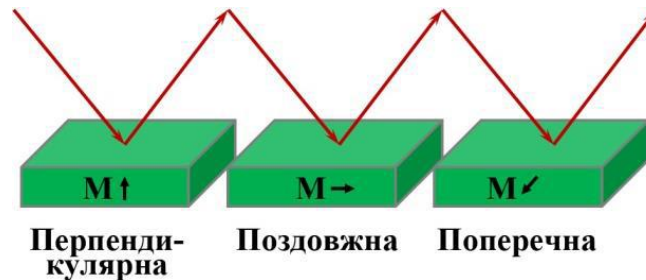


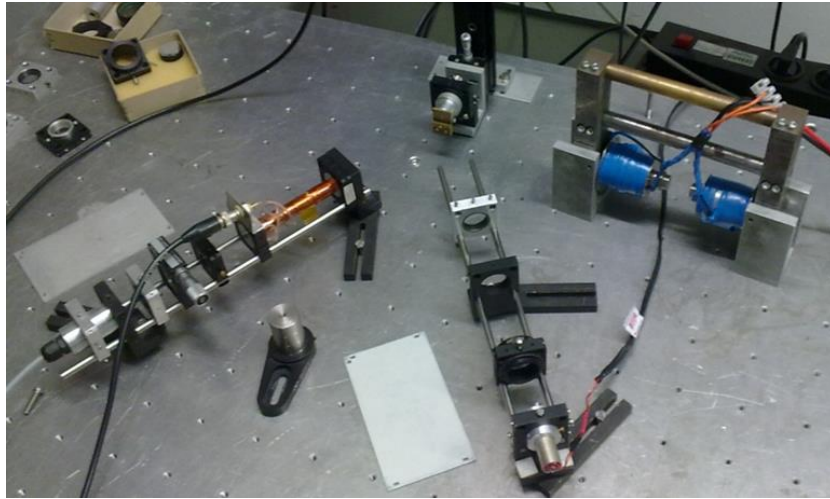
Рисунок 2.8 – Схема геометрій вимірювання магнітооптичного ефекту Керра

Зовнішній вигляд установки для дослідження МОКЕ та її схема представлені на рис. 2.9.

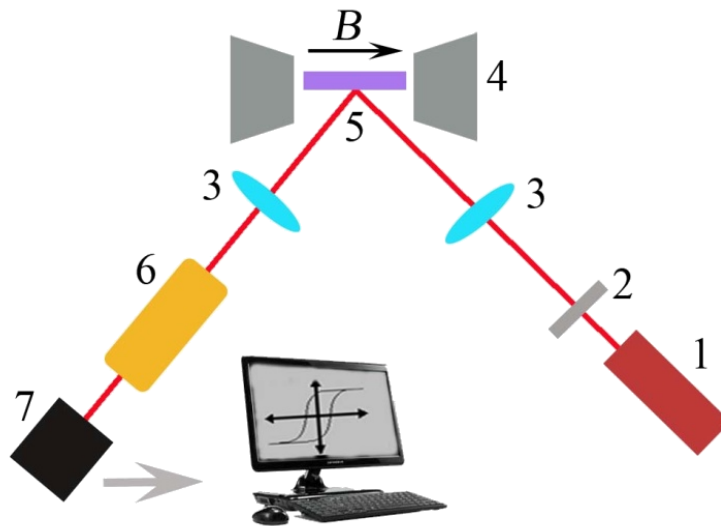
Дослідження магнітних характеристик проводились при орієнтації ліній магнітної індукції паралельно і перпендикулярно площині зразка за допомогою вібраційного магнітометру VSM Lake Shore Model 7400 (Інститут Жана Лармора Університету Лотарингії, м. Нансі, Франція).

Для дослідження магнітних характеристик по всьому об'єму досліджуваних зразків був використаний вібраційний магнітометр, функціональна схема якого представлена на рис. 2.10.

Вібраційний магнітометр працює наступним чином. Вібратор (1) живиться змінним струмом низької частоти від джерела (3). Змінний струм проходячи через котушку живлення вібратора (2) взаємодіє із постійним магнітним полем магнітної системи та створює електродинамічну силу що приводить в коливаючий рух котушку живлення (2) та жорстко скріплений з нею шток (4) разом з підкладкотримачем (5) та джерелом постійного магнітного поля (6). Зміна амплітуди вібрацій проходить за рахунок зміни амплітуди змінного струму. Шток (4) виготовлений з кварцового скла з дуже низьким коефіцієнтом лінійного теплового розширення. Джерело постійного



а



б

Риснок 2.9 – Зовнішній вигляд (а) та схема установки для вимірювання МОКЕ (б): 1 – лазер; 2 – поляризатор; 3 – фокусуючі лінзи; 4 – електромагніт; 5 – зразок; 6 – модулятор Фарадея; 7 – фотодетектор для передавання сигналу на комп'ютер

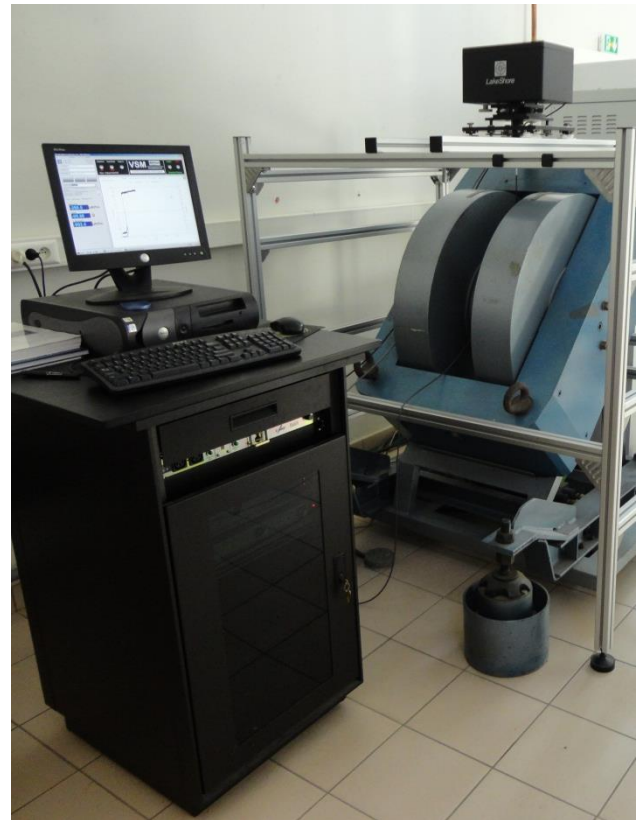
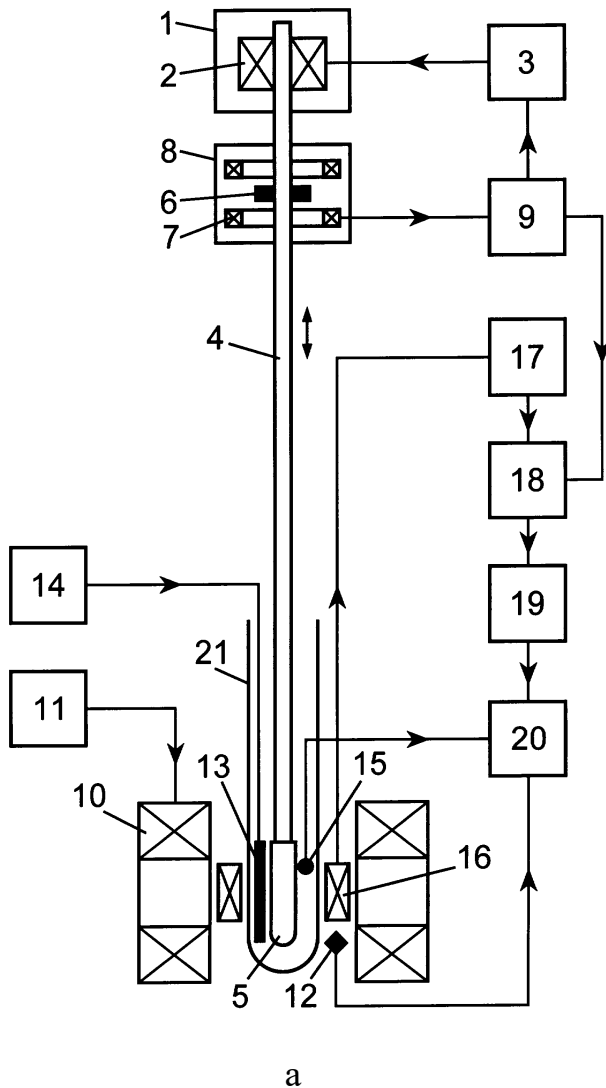


Рисунок 2.10 – Функціональна схема вібраційного магнітометра (а), та зовнішній вигляд вібраційного магнітометра VSM-7312 (б)

магнітного поля (б) представляє собою невеликий постійний магніт у формі кільця, а котушки (7) виконані у вигляді котушок Гельмгольца.

Джерело постійного магнітного поля (б), що коливається синхронно з підкладкотримачем (5), індукує змінне електромагнітне поле, яке наводить ЕРС в нерухомих котушках (7) контролю амплітуди вібрації. Сигнал зворотнього зв'язку з котушок (7) потрапляє на електронний блок (9), де виникає напруга яка підводиться до джерела живлення вібратора (3) і керує величиною вихідної напруги таким чином щоб підтримувати постійне значення ЕРС в котурках (7), а значить і амплітуду вібрацій. Котушки (7) контролю амплітуди вібрації та джерело постійного магнітного поля (б)

розміщені всередині електромагнітного екрану (8). В якості джерела намагнічуючого поля (10) використовується електромагніт, що живиться від джерела (11). Напруженість магнітного поля вимірюється датчиком (12). Нагрівач/охолоджувач (13) живиться від керованого джерела струму (14). З метою теплової розв'язки підкладко тримач, нагрівач/охолоджувач та датчик температури (15) розміщені в середині термостата (21).

Вимірювання магнітного моменту зразка проходить таким чином. Дві вимірювальні котушки (16) зафіксовані нерухомо відносно джерела намагнічуючого поля (10). Площини її витків паралельні намагнічуючому полю та перпендикулярні до напрямку вібрації. Осцилюючий магнітний момент диполя зразка індукує змінне електромагнітне поле, яке наводиться у вимірювальних котушках (16). Корисний сигнал наведений в вимірювальних котушках (16) посилюється підсилювачем (17), потім виділяється синхронним детектором (18) та згладжується за допомогою фільтра низьких частот (19).

Сигнали з датчиків магнітного поля (12), температури (15) та з виходу вимірювальної системи потрапляють на входи реєструючого пристрою (20). В якості останнього використовується комп'ютер з програмним забезпеченням що дає можливість графічно відображати результати на моніторі у ході експерименту та зберігати дані.

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 (діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики, феримагнетики, магніто-оптичні матеріали, анізотропні матеріали): об'ємні (масивні), порошки, плівки, монокристали, рідини, тощо) за допомогою комп'ютерно-автоматизованого комплексу.



### РОЗДІЛ 3

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У СПІН-КЛАПАННИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ Co I Cu ТА Fe I Au АБО Ag ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

Характер протікання різних фізичних процесів у спін-клапанах на основі нанорозмірних матеріалів сильно залежить від їх розмірів та структурно-фазового стану. Це обумовлено високим відношенням площі поверхні до об'єму нанооб'єктів. Структурно-фазовий стан може змінюватись у залежності від умов нанесення та подальшої обробки. Тому, перед проведенням досліджень із використанням нанорозмірних матеріалів як функціональних шарів різних приладових структур необхідно проводити їх аналіз для чіткого уявлення структури і можливості подальшого прогнозування властивостей для їх ефективного використання при формуванні функціональних елементів спінтроники з наперед заданими властивостями.

### 3.1 Фазовий склад плівкових наноструктур спін-клапанного типу на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag

На рис. 3.1 представлені типові дифракційні картини від спін-вентильних структур Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П, Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П при різних температурах відпалювання. Аналіз фазового складу цих наноструктур на основі Fe та Co свідчить про те, що у структурах всіх чотирьох типів після конденсації зберігається індивідуальність окремих шарів. На електроннограмах фіксуються лінії, що належать ОЦК-Fe, ГЦП-Co та ГЦК-Au. Середній параметр ґратки для трьох компонент структур становить  $\bar{a}(\text{Au}) = 0,408 \pm 0,001$  нм,  $\bar{a}(\alpha\text{-Fe}) = 0,288 \pm 0,001$  нм та  $a(\text{ГЦП-Co}) = 0,251$  нм,  $c(\text{ГЦП-Co}) = 0,407$  нм. Процес термовідпалювання до 450 К не призводить до змін фазового стану у псевдоспін-вентелях всіх чотирьох типів, параметри ґраток компонент

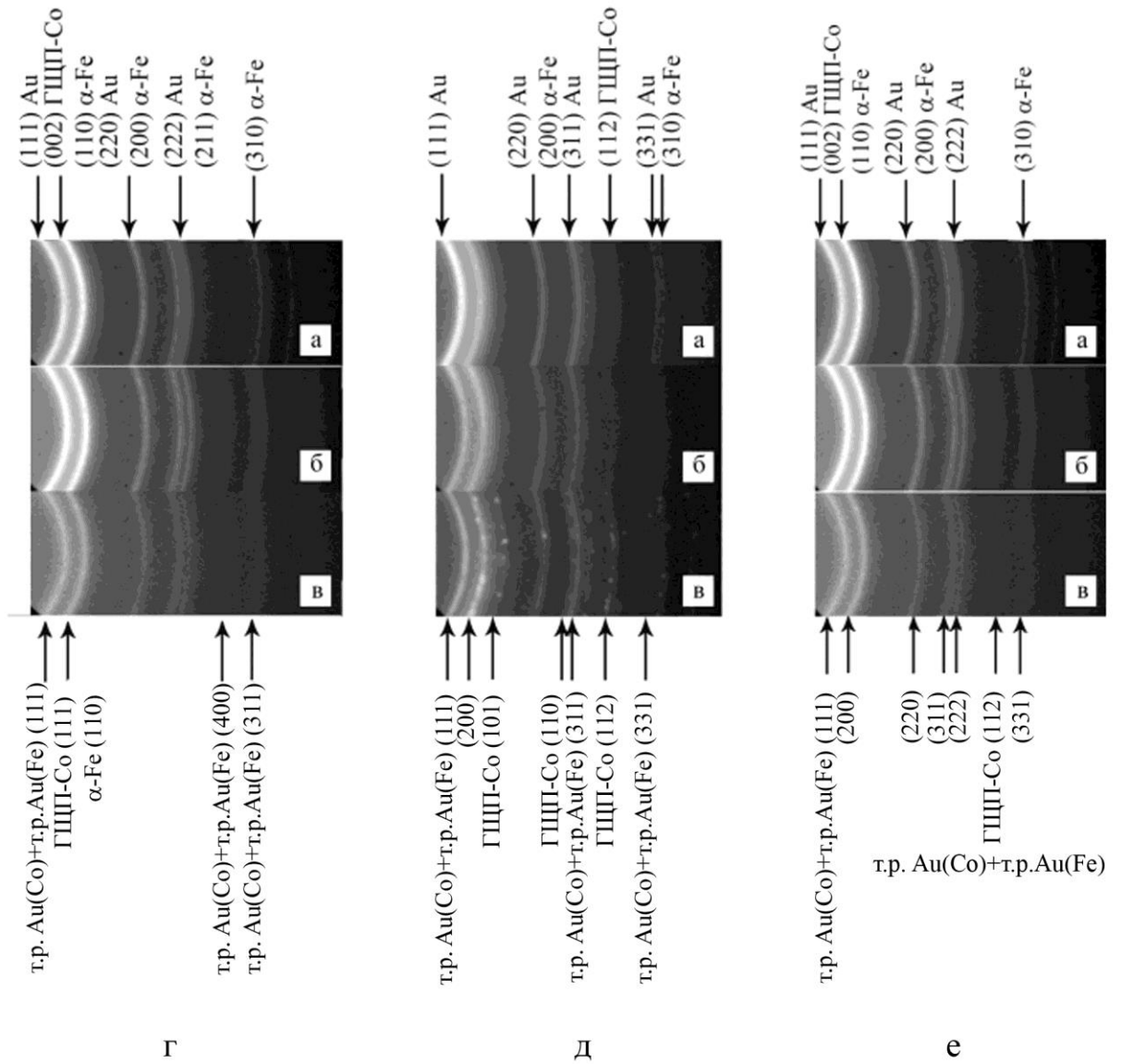


Рисунок 3.1 – Дифракційні картини від багат шарових пліткових систем у вигляді спін-вентильних структур Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/Π (Г), Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/Π (Д) та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/Π (е) при різних температурах відпалювання  $T_B$ , К: 300 (а), 600 (б), 750 (в)

структури також не змінюються.

У процесі термовідпалювання зразків до  $T_v = 600$  К відбувається зменшення параметру ґратки Au на  $\Delta a \cong 0,0007$  нм, що ймовірно пов'язано з утворенням неупорядкованого твердого розчину (т.р.) заміщення. Швидше за все в процесі термовідпалювання до 600 К відбувається утворення т.р. Au (Co) та Au (Fe) на основі ГЦК-ґратки Au. У зв'язку з тим, що при дослідженні фазового складу зразків методом електроннографії достатньо важко відстежити за рахунок якого типу атомів Co чи Fe відбувається утворення твердих розчинів у кожному конкретному випадку, тому далі по тексту буде використовуватися позначення т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe).

Кількісну ж оцінку наявності одного чи іншого твердого розчину можна зробити розрахувавши значення середньоквадратичного відхилення параметра ґратки  $\Delta a$  від табличних даних параметру ґратки ( $a_0$  (ГЦК-Au) = 0,4078 нм,  $a_0$  ( $\gamma$ -Fe) = 0,3637 нм та  $a_0$  (ГЦК-Co) = 0,3554 нм). Величина середньоквадратичного відхилення параметра ґратки для т.р. на основі Co буде більше величини  $\Delta a$  для т.р. на основі Fe. У таблиці 3.1 представлені узагальнюючі дані стосовно фазового складу псевдоспін-вентильних структур до та після термовідпалювання до різних температур.

Аналіз проведених розрахунків параметрів ґраток для різних фаз у плівкових системах спін-вентильного типу вказують на те, що тверді розчини, що утворюються за рахунок атомів Co, фіксувалися в структурах з відносно товстим шаром Co.

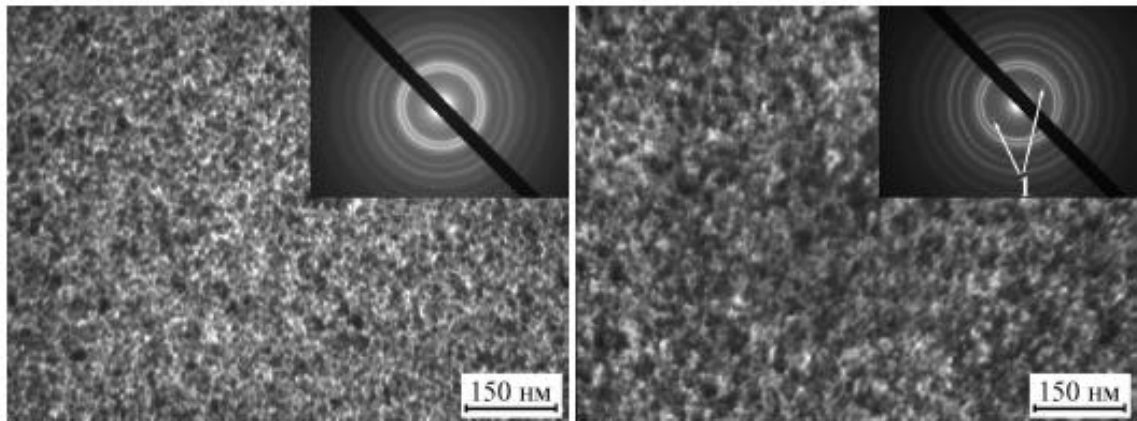
На електроннограмі для зразка Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П після конденсації фіксуються не тільки лінії від ГЦП-Co, а й лінії від високотемпературної фази ГЦК-Co. Наявність фази ГЦК-Co у свіжосконденсованих зразках пов'язана з утворенням дефектів пакування, які й спричиняють появу лінії  $d_{111} = 0,204$  нм, що належить ГЦК-Co. В процесі термовідпалювання до 600 К відбувається поліморфний перехід ГЦП-Co  $\rightarrow$  ГЦК-Co, атоми Co дифундують у немагнітні шари Au. Крім того процес відпалювання до 600 К спричиняє значну термічну дифузію атомів Co

Таблиця 3.1 – Фазовий склад різних структур спін-вентильного типу після конденсації та відпалювання

Плівкова система	Температура відпалювання $T_b$ , К			
	300	450	600	750
Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co (сліди) т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ОЦК-Fe	т.р. (т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ОЦК-Fe
Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П	ОЦК-Fe ГЦК-Au ГЦП-Co	ОЦК-Fe ГЦК-Au ГЦП-Co	ОЦК-Fe т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦП-Co	ОЦК-Fe (сліди) т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦП-Co ГЦК- Co
Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe (сліди)	ГЦП-Co т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦК-Au	ГЦП-Co ГЦК- Co т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe)

у шар Au, що призводить до порушення дальнього порядку в об'ємі шару Au та. Наслідком обох процесів є утворення т.р. [67]. При цьому надлишок атомів феромагнітного Co іде на утворення гранул, що відповідають ГЦП-Co. Дані гранули орієнтовані однаково, і тому на електроннограмах спричиняють появу рефлексів, а не ліній (рис. 3.2). Величина параметру  $\Delta a$  становила найменші значення для структури II-го типу. На основі останнього факту можна зробити висновок, що в даному випадку утворення твердого розчину відбулося за рахунок впровадження атомів Fe.

Неодноразово зазначалося, що в процесі термовідпалювання одночасно з твердими розчинами можливе утворення також інтерметалідів, оксидних та гідридних фаз. Крім того висока ймовірність того, що компоненти плівкової структури можуть вступити у взаємодію з матеріалом підкладки. Спін-вентельні структури всіх типів конденсувалися на аморфні кремнієві підкладки з природним шаром оксиду кремнію. Даний тип підкладки при високих температурах відпалювання може вступити у взаємодію з плівковою структурою, в наслідок чого може відбутися утворення силіцидів Co та Fe. В



а

б

Рисунок 3.2 – Мікроснімки та дифракційні картини від псевдоспін-вентильної плівкової структури Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П після конденсації (а) та після відпалювання до  $T_b = 750$  К(б). Цифра 1 вказує на додаткові рефлекси, що належать кристалітам ГЦП – Со

наслідок того, що силіциди Со та Fe є немагнітними матеріалами, то їх поява може вплинути на магнітні характеристики системи в цілому. Для перевірки відсутності цих фаз (або можливої наявності) в даній роботі були проведені дослідження спін-вентильних структур методом рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-4. На рис. 3.3 представлені рентгенограми від плівкових спін-вентильних структур усіх типів після відпалювання до  $T_b = 750$  К. Аналіз даних, представлених на рис. 3.3 підтверджує висновок, зроблений на основі методу електронної дифракції, про утворення невпорядкованих твердих розчинів на основі ГЦК-гратки: Au(Co) та Au(Fe), а також показали, що в даних структурах після відпалювання до 750 К відсутні силіциди та інтерметаліди.

Аналіз кристалічної структури та фазового стану спін-вентильних структур II серії, в яких проміжний шар Au був замінений на шар Ag показав, що, на електронограмі фіксуються чітко розділені дифракційні кільця, що відповідають фазам ГЦП-Со, ОЦК-Fe, ГЦК-Ag і ГЦК-Au. Це свідчить про збереження індивідуальності окремих шарів у досліджуваних структурах. На рисунку 3.4 представлена типова для досліджуваних спін-вентильних структур після конденсації дифракційна картина на прикладі зразка

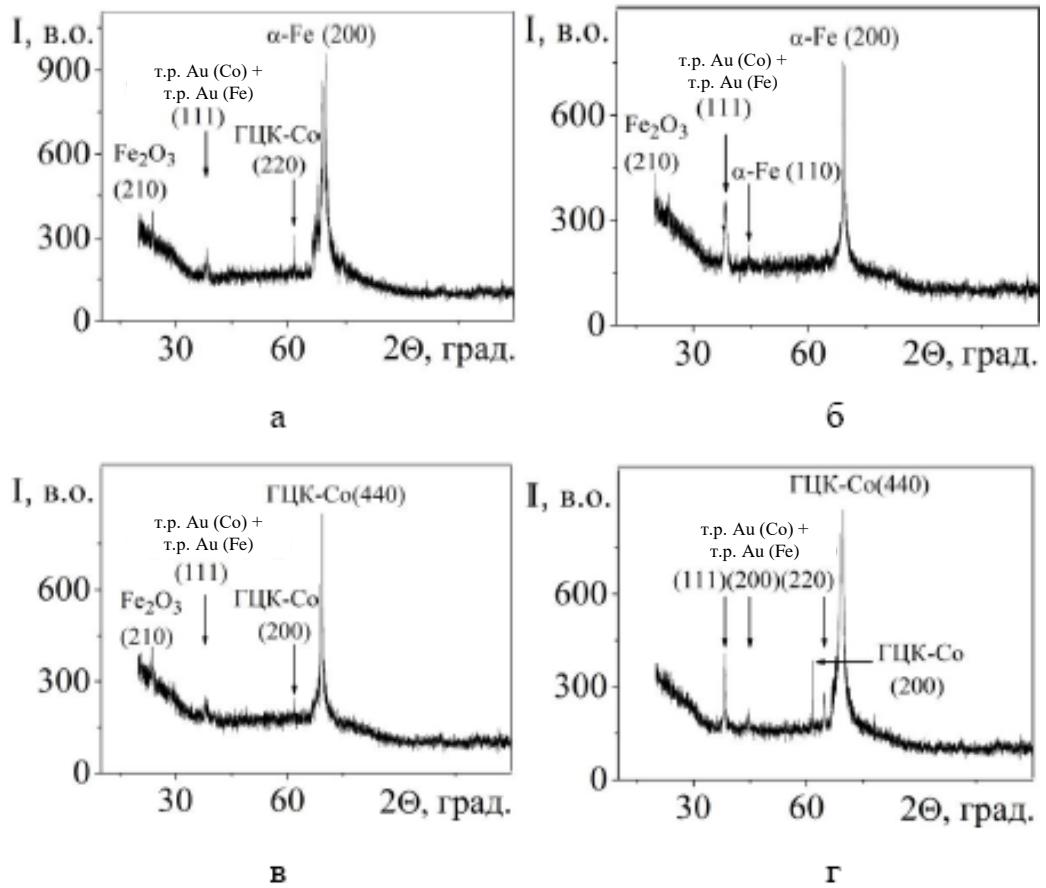


Рисунок 3.3 – Рентгенограми від плівкових спін-вентильних структур:

$\text{Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П}$  (а),  $\text{Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П}$  (б),  
 $\text{Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П}$  (в),  $\text{Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П}$  (г) після

відпалювання до  $T_b = 750 \text{ K}$

Au(3)/Co(3)/Ag(6)/Fe(20)/П. Після відпалювання до 600-750 К у всіх досліджуваних псевдо спін-вентильних структурах відбувається утворення неупорядкованих т. р. Ag(Fe) та Au(Co).

Аналіз електроннографічних і мікроскопічних даних вказує на те, що тришарова система  $Pu(5) / Ag(x) / Co(30) / S$  у невідпаленому стані має трифазний склад ГЦК-Ag, ГЦК-Ni<sub>3</sub>Fe та ГЦП-Co з параметрами ґратки 0.408 нм, 0.351 нм і 0.233 нм, відповідно, тобто на дифракційних картинах спостерігається система кілець від трьох шарів.

Для спін-вентильних структур на основі Ag типова електроннограма для даної серії зразків отримана після конденсації представлена на рис. 3.5 а. Всі зразки отримувалися за ідентичних вакуумних умов, що дозволило отримати структури достатньо високої чистоти. Про це свідчить відсутність оксидних фаз на електроннограмах. Слід також зауважити, що зміна товщини немагнітного прошарку не вносить суттєвих змін у фазовий склад свіжосконденсованих зразків і тому можна зробити висновок, що в системах  $Pu(5) / Ag(x) / Co(30) / S$  зберігається індивідуальність окремих шарів, про що свідчить відсутність твердих розчинів, інтерметалідів чи домішок. Відпалювання до 750 К спричиняє термічну дифузію атомів Co у шар Ag, однак фазовий стан тришарової псевдоспін-вентельної структури залишається незмінним. Типові для кристалічної структури чіткі лінії, що відповідають ГЦК-Ag, ГЦК-Ni<sub>3</sub>Fe та ГЦП-Co з параметрами ґратки  $a(Ag) = 0,408$  нм,  $a(Ni_3Fe) = 0,352$  нм and  $a(Co) = 0,233$  нм фіксуються на електроннограмах, отриманих для зразків відпалених до 750 К (рис. 3.5 б).

На рисунках 3.5 в та 3.5 г представлені мікрознімки кристалічної структури для тришарової структури  $Pu(5) / Ag(9) / Co(30) / П$  після конденсації та відпалювання до 750 К відповідно.

Результати дослідження структурно-фазового складу плівкових багатошарових наносистем спін-клапанного типу на основі Co і Cu вказують на утворення в них т.р. атомів Co в матриці Cu на межах поділу між шарами з

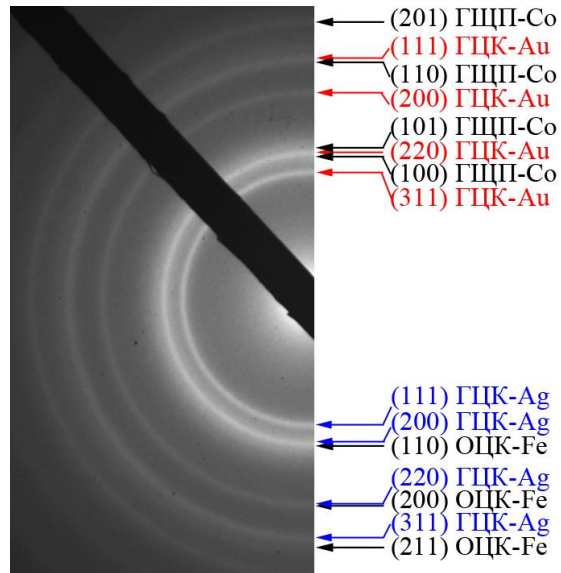


Рисунок 3.4 – Дифракційна картина від спін-клапанної структури Au(3)/Co(3)/Ag(6)/Fe(20)/П після конденсації

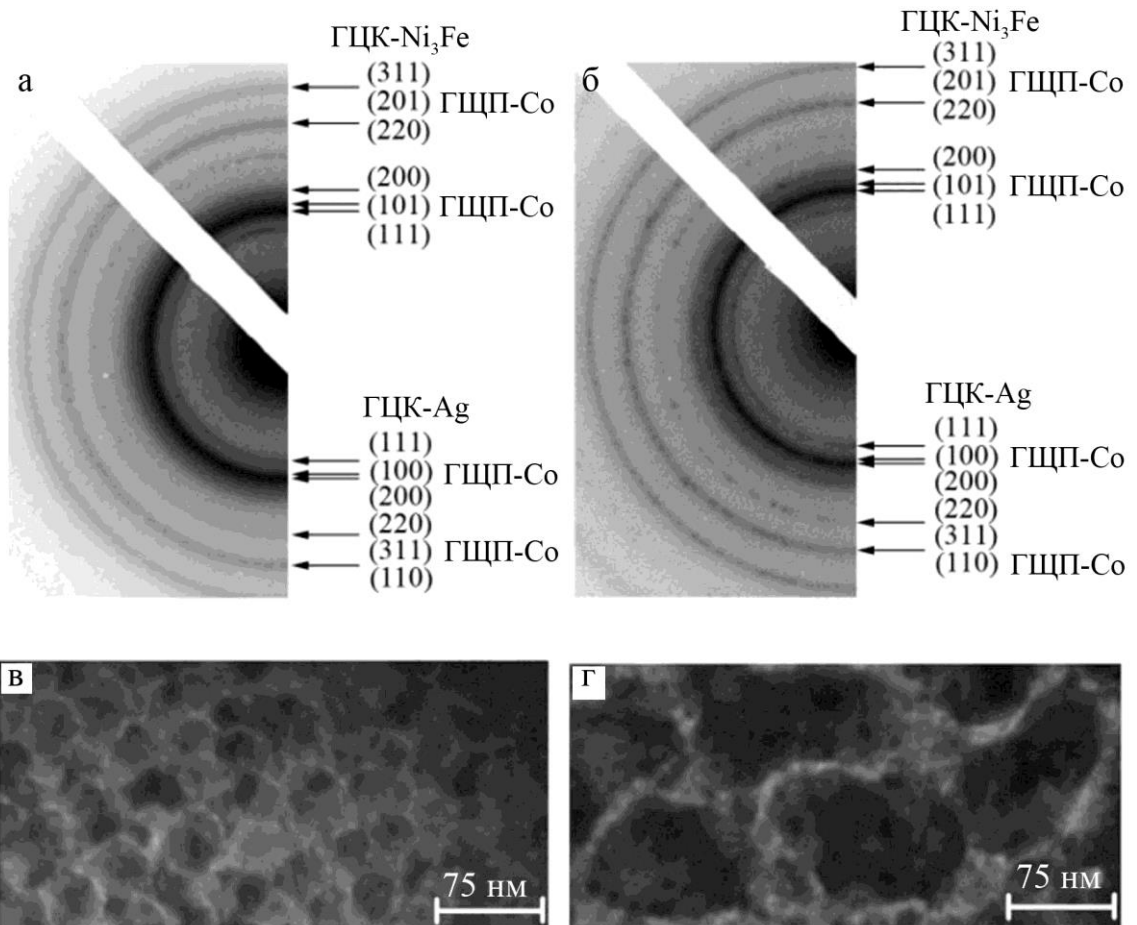


Рисунок 3.5 – Дифракційні картини (а, б) та кристалічна структура (в, г) для тришарової псевдоспін-вентельної структури Ru(5) / Ag(9) / Co(30) / П після конденсації та (а, в) та відпалювання до 750 К (б, г)



чим пов'язана нестабільність їх магніторезистивних властивостей при різних температурах відпалювання.

Плівкову систему спін-клапанного типу  $\text{Co}(5)/\text{Cu}(x)/\text{Co}(20)/\text{П}$  доцільно модифікувати використовуючи замість одного з магнітних шарів  $\text{Co}$  мультишар  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$ . (з кількістю повторів  $n = 4 - 14$ ), Як показали результати дослідження фізичних властивостей в залежності від температури відпалювання така модифікація призводить до підвищення значення величини  $\text{MO} = 0,3 \div 0,5 \%$ , підвищує швидкість перемикання з одного магнітного стану в інший. Також можна стверджувати, що підвищується температурна стабільність всієї наносистеми до температури 700 К. Аналогічна ситуація простежується і у випадку систем на основі  $\text{Fe}$  і  $\text{Au}$ . Застосування мультишару  $[\text{Fe}/\text{Au}]_n$  призводить до більшої стабільності структурно-фазового стану всієї плівкової структури.

### **3.2 Особливості структури та морфологія поверхні функціональних шарів спін-клапанів на основі наночастинок**

Характер протікання електрофізичних процесів у спін-клапанах на основі наночастинок сильно залежить від їх розмірів та структурно-фазового стану. Крім того важливими параметрами стають такі параметри як морфологія поверхні, щільність і однорідність пакування їх масивів.

УМНЧ досліджувались, як після нанесення методом Ленгмюра-Блоджетт, так і методом капання розбавленого розчину НЧ на карбонові сіточки. Отримані мікроснімки та відповідні дифракційні картини УМНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  безпосередньо після їх нанесення на підкладку приведено на рис. 3.6.

Для мінімізації протікання процесів дифузії між НЧ та провідною матрицею, температурна обробка масивів НЧ проводилась перед нанесенням ПМ. У випадку двокомпонентних оксидних НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  відпал при температурі 1100 К приводить до утворення декількох фаз ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{FeNi}_3$ ), тоді як однокомпонентні НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  перетворюються у НЧ  $\text{Fe}$ . Виходячи із відпалу

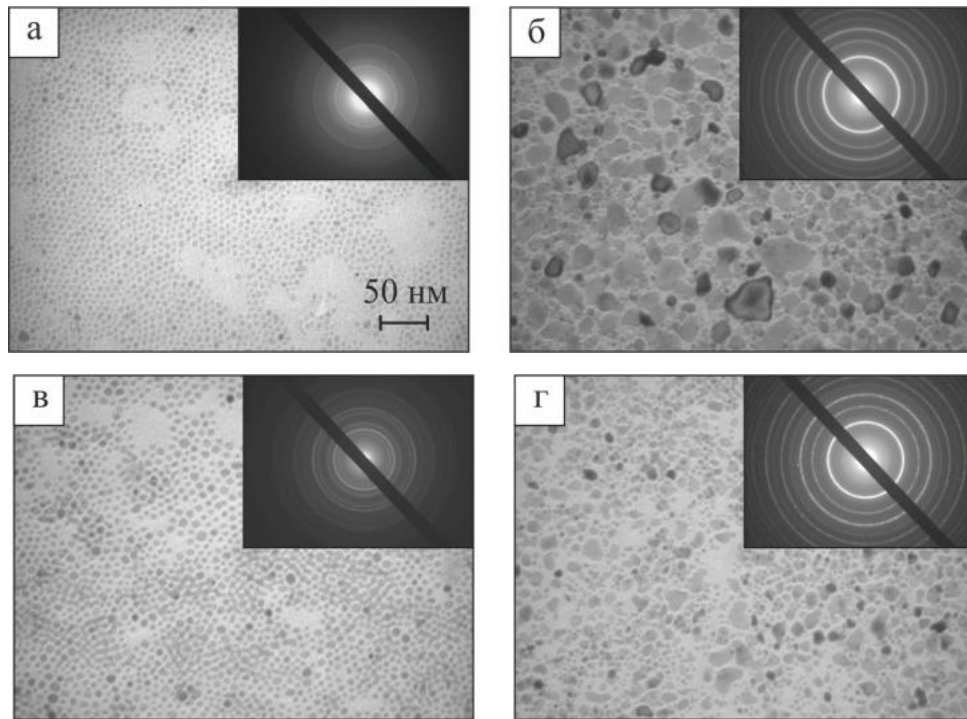


Рисунок 3.6 – Мікрознімки та відповідні електроннограми упорядкованих масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а, б) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (в, г) без відпалу (а, в) та після відпалу при 1100 К (б, г)

при 1100 К спостерігається утворення слідів оксидів  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Поява слідів оксидів свідчить про утворення тонкої оксидної оболонки на поверхні наночастинок. Це обумовлено високою хімічною активністю заліза при взаємодії із атмосферою [87] при кімнатній температурі після розгерметизації вакуумної камери у якій проводилась термообробка. Разом із зміною фази термообробка приводить до укрупнення НЧ.

Для успішного і комплексного вивчення фізичних властивостей упорядкованих масивів НЧ для їх окремого і комбінованого використання як фрагментів приладових наноструктур або чутливих елементів спін-клапанів, необхідно мати чітке уявлення про характер їх розподілу на підкладках. Дослідження цих властивостей передбачає використання методик візуалізації, серед яких найбільш часто використовують атомно-силову або растрову електронну мікроскопію. Це дає можливість оцінити морфологічні та геометричні особливості сформованих наноструктур. Важливими параметрами

при оцінці наноструктур вважають особливості пакування, відстань між НЧ, кількість моношарів та ін [88]. Температурна обробка також впливає на властивості наноструктурованих систем. Дослідження розподілу НЧ на підкладках показало можливість утворення різноманітних наноструктур від малих нанокластерів до суцільних мереж із НЧ.

При високих швидкостях обертання спостерігаються наноструктуровані шари переважно кластерного характеру. Підвищення концентрації НЧ у розчині хлороформу приводить до формування рівномірно розподілених по поверхні підкладки мереж із НЧ навіть при високих швидкостях обертання. У наших дослідженнях формування кластерів із НЧ спостерігалось при значеннях концентрації менших ніж 10, 25, 50, 75 мкг/мл для швидкостей обертання 10, 25, 50, 75 об/с, відповідно. Більш того, за постійної швидкості обертання та при використанні розчинів із вищою концентрацією розмір кластерів збільшується разом із зменшенням відстані між ними. На рис. 3.7 а, б приведено графіки залежності розмірів кластерів НЧ та відстаней між ними від швидкості обертання для кожної із концентрацій при якій спостерігалось формування кластерних наноструктур.

В усіх випадках утворені кластери представляють собою моношарові 2D структури із НЧ, як показано на рис. 3.7 а. Подібний характер притаманний

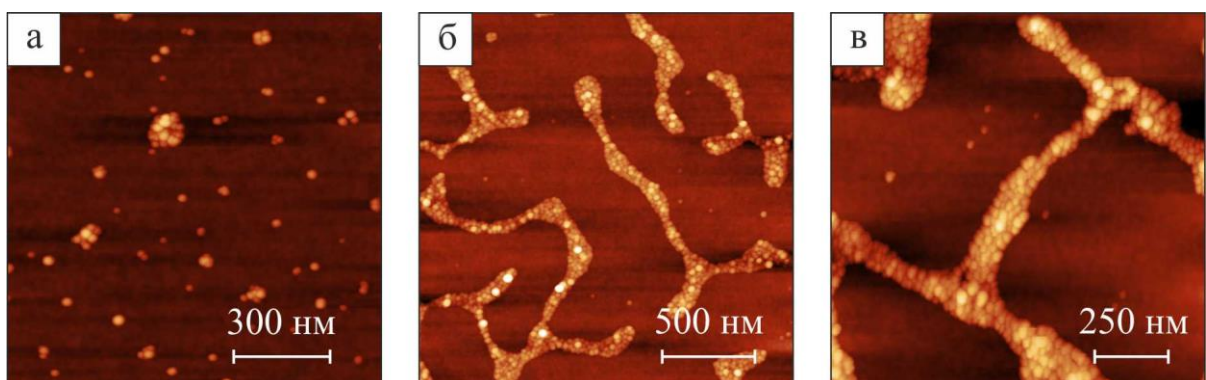


Рисунок 3.7 – АСМ зображення типових наноструктур із НЧ сформованих методом спін-коатингу на поверхні підкладок Si Si/SiO<sub>2</sub> (500 нм) : а – окремі 2D кластери; б – ланцюжки; в – мережі

також зображеним на рис. 3.7 б, в сформованим ланцюжкам та мережам.

Організація НЧ у таких структурах має характер сферичного пакування [88], що свідчить про високу енергію зв'язку між НЧ в окремому кластері навіть при високих швидкостях обертання. Під час процесу спін-коатингу із збільшенням швидкості обертання відбувається дефрагментація мережевих наноструктур із НЧ і перехід до кластерних утворень. За низьких концентрацій при зміні швидкості обертання розміри кластерів суттєво не змінюються, тоді як спостерігається збільшення відстані між ними. При нижчих концентраціях порядку 5 мкг/мл середня кількість НЧ в одному кластері складала 3-4 шт.

Процеси формування масивів магнітних НЧ на поверхні води обумовлені малими розмірами складових частинок їх початкових розчинів. На початковому етапі формування двовимірному шару на поверхні води утворюються кластери НЧ із майже ідеальним характером сферичного пакування, що на данному етапі найбільш енергетично вигідний стан (рис. 3.8). У нашому випадку при дослідженні магнітних металевих НЧ такі кластери мали переважно округлу форму. Це обумовлено з одного боку прагненням таких кластерів до мінімізації енергії (утворення сферичного кластеру із НЧ), а з іншого боку силами поверхневого натягу води, які не дозволяють НЧ утворити сферу, залишаючи їх у горизонтальній площині поверхні води.

За кімнатної температури НЧ здійснюють повільний хаотичний рух по поверхні води час від часу стикаючись один з одним. Такі контакти можуть приводити до часткової коалісценції або незначного перегрупування із збереженням острівцевого характеру всієї плівки. Присутність матеріалу на поверхні води приводить до зміни величини поверхневого натягу [89].

При досягненні певного значення цієї величини починається процес зменшення площі активної поверхні шляхом стискання бар'єрів. У результаті цього процесу відстань між острівцями зменшується, що приводить до утворення суцільного шару по всій поверхні води. Проте навіть майже суцільний шар зберігає свою острівцеву природу. Більш того, у результаті хаотичного руху острівці мають нерівномірний розподіл на підкладці, що

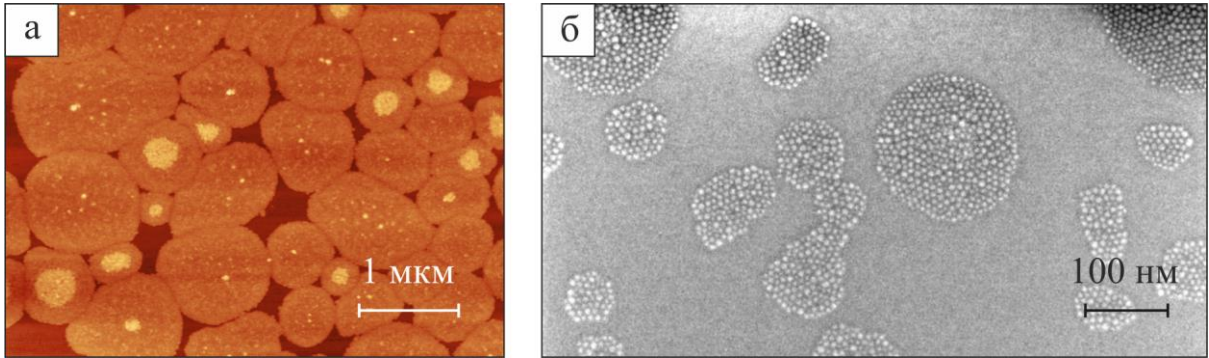


Рисунок 3.8 – АСМ (а) та РЕМ (б) зображення кластерів із НЧ на початковому етапі формування шару методом Ленгмюра-Блоджетт

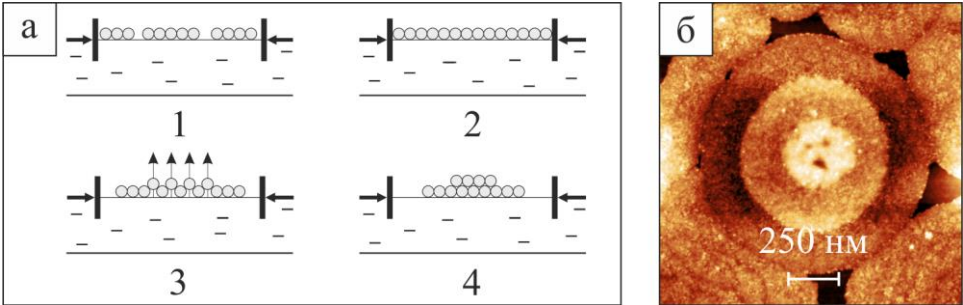


Рисунок 3.9 – Схематичне зображення процесу формування (а) та АСМ зображення (б) дискових нашарувань як результат локального перевищення величини поверхневого натягу необхідної для утворення моношару НЧ. 1 – кластерна плівка; 2 – суцільна плівка; 3 та 4 – формування нашарувань

приводить до появи як незаповнених ділянок, так і утворення нашарувань. У випадку використання металевих НЧ нашарування мають характер 2D дисків, причому їх діаметр зменшується із збільшенням порядкового номеру шару. Схематичне зображення процесу формування таких нашарувань та їх високороздільне АСМ зображення приведено на рис. 3.9. Для формування рівномірного моношару НЧ на поверхні води необхідно виконувати осадження при певному значенні величини поверхневого натягу.

### **3.3 Дифузійні процеси в багатошарових плівкових системах на основі Fe, Co і Cu**

За результатами пошарового аналізу методом ВІМС тришарових зразків Co/Cu/Fe/П у вихідному стані як складових спін-кляпанних структур можна стверджувати, що тільки що нанесені за кімнатної температури плівки, яку б товщину окремих вони не мали, містять прошарок протікання взаємної дифузії (рис. 3. 10 а, рис. 3.11 а). Відповідно до діаграм стану для подвійних систем цих металів у масивному стані вони володіють обмеженою розчинністю компонентів. Для плівкових систем можна указати низку причин появи дифузійного прошарку. Першою причиною є градієнту концентрацій біля межі поділу шарів. Підтвердженням існування цього механізму є те, що дифузія атомів у плівці здійснюється як у верхній, так і у нижній шари. По-друге, наявність конденсаційно-стимульованої дифузії. По-третє, слід указати, що в свіжосконденсованих зразках концентрація дефектів кристалічної структури та дисперсність кристалітів є досить значною. При наявності градієнта концентрацій та за рахунок більшої густини меж зерен при кімнатній температурі здійснюється перенесення маси в основному по межах кристалітів. Наступним фактором наявності дифузійного прошарку є використана методика досліджень. При пошаровому аналізі плівкових систем поверхня зразка бомбардується пучком прискорених іонів аргону з енергією 5 кеВ, що обумовлює її нагрівання та іонно-стимульоване масоперенесення [81].

Термообробка зразків з товщиною  $d_{\text{Co,Fe}} = 30\text{--}40$  нм та  $d_{\text{Cu}} = 10\text{--}20$  нм за температури відпалювання  $T_{\text{в}} = 700$  К (рис. 3.10 б) призводить до незначного подальшого проникнення атомів Co, Fe та Cu у суміжні шари, хоча в цілому у системі зберігає первинний порядок шарів. Це пояснюється подальшим протіканням дифузії на межі зерен та відведенням атомів другого сорту з цих меж в об'єм кристалітів.

Слід відзначити, що своєрідністю цих систем є здатність до утворення дрібнодисперсних магнітних гранул кобальту в немагнітній матриці міді (гранульований стан). Отже, вірогідно, що для відпалених плівок у НМ прошарку виникає саме такий стан. Слід зазначити, що у цій системі після термообробки при досить товстому прошарку міді ( $d_{\text{Cu}} > 10$  нм) в значній мірі зберігається оригінальність шарів. Незначний вплив відпалювання на дифузійні процеси в плівкових системах пояснюються тим, що межі кристалітів є дифузійно насиченими вже при конденсації верхнього шару. Цей результат добре узгоджується з даними по дослідженню фазового складу, згідно з яким плівки ( $d_{\text{Cu}} > 10$  нм), як невідпалені так і відпалені за  $T_{\text{в}} = 700$  К, можна вважати тришаровими. Ще одним підтвердженням суцільності НМ прошарку для плівок Co/Cu/Fe/П відпалених за  $T_{\text{в}} = 700$  К є наявність у них ефекту ГМО. Хоча, слід відмітити, що для плівок з товщиною шарів  $d_{\text{Co,Fe}} = 10\text{--}20$  нм та  $d_{\text{Cu}} < 5$  нм відпалених за  $T_{\text{в}} = 700$  К спостерігається повне дифузійне перемішування. Ці результати одержали підтвердження при електронографічних дослідженнях.

За результатами пошарового аналізу тонкоплівкових зразків (рис. 3.12 а, рис. 3.13 а) було виявлено, що у випадку свіжо сконденсованих плівок, отриманих за кімнатної температури, незалежно від товщини шарів кобальту, міді та хрому є незначний прошарок взаємної дифузії. Формування цього прошарку, ймовірно, пов'язане як з конденсаційно-стимульованою дифузією так і дифузією по межах кристалітів. За діаграмою стану (якщо вважати, що плівки мають ті ж самі діаграми стану, що й масивні зразки), плівкові зразки

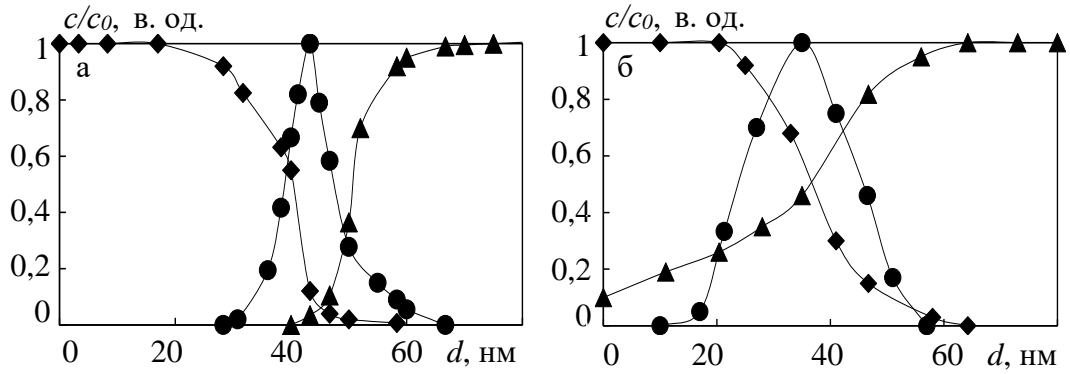


Рисунок 3.10 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані  $\text{Co}(35 \text{ нм})/\text{Cu}(20 \text{ нм})/\text{Fe}(35 \text{ нм})/\text{П}$  ( $\blacklozenge\blacklozenge$  - Co,  $\bullet\bullet\bullet$  - Cu,  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$  - Fe) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

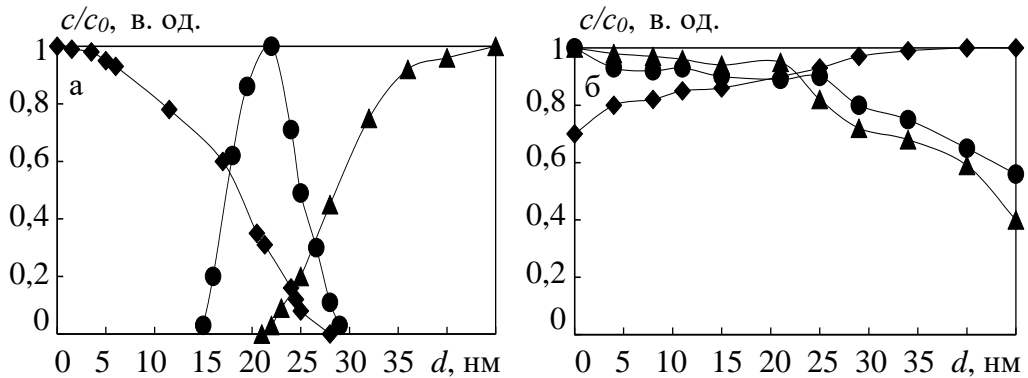


Рисунок 3.11 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані  $\text{Co}(20 \text{ нм})/\text{Cu}(5 \text{ нм})/\text{Fe}(20 \text{ нм})/\text{П}$  ( $\blacklozenge\blacklozenge$  - Co,  $\bullet\bullet\bullet$  - Cu,  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$  - Fe) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)



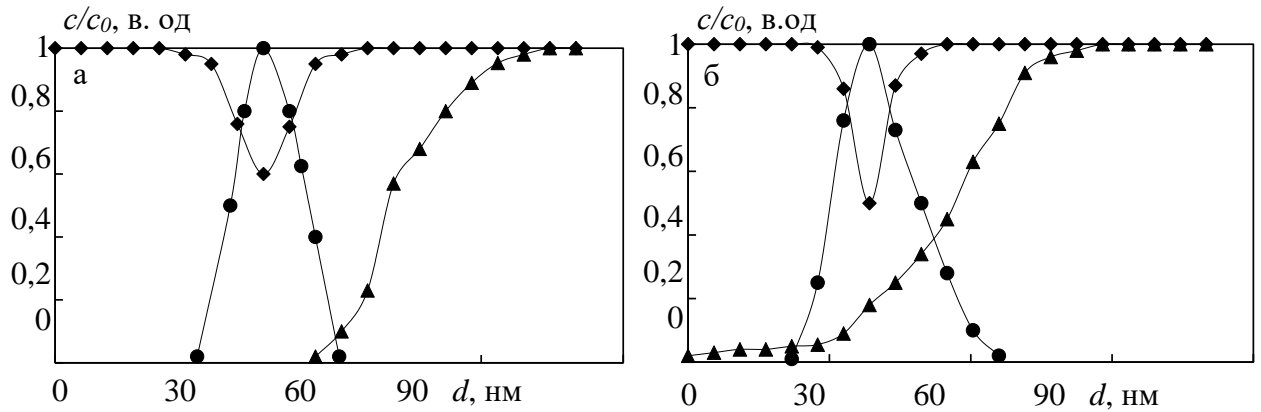


Рисунок 3.12 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані  $\text{Co}(30 \text{ нм})/\text{Cu}(25 \text{ нм})/\text{Co}(30 \text{ нм})/\text{Cr}(25 \text{ нм})/\text{П}$  ( $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$  - Co,  $\bullet\bullet\bullet$  - Cu,  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$  - Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

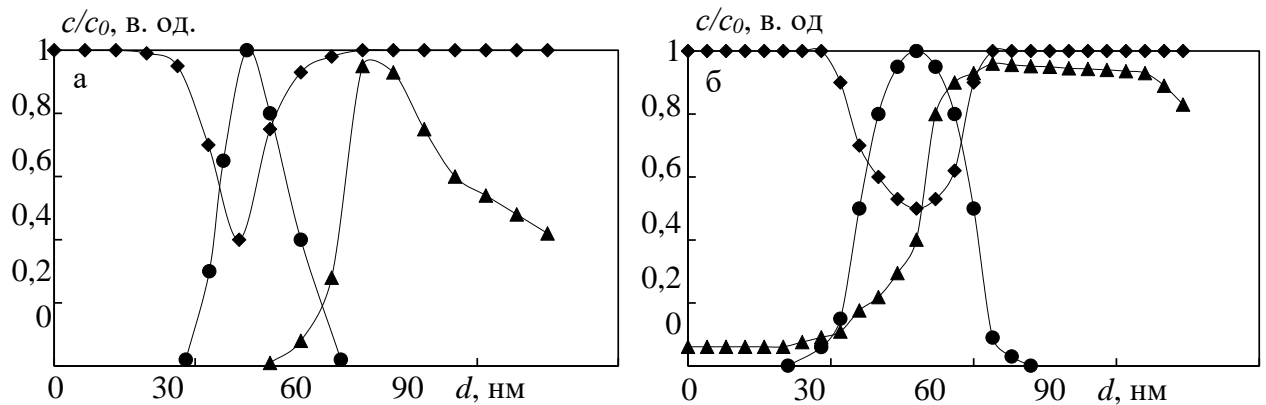


Рисунок 3.13 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані  $\text{Co}(30 \text{ нм})/\text{Cu}(25 \text{ нм})/\text{Cr}(20 \text{ нм})/\text{Co}(30 \text{ нм})/\text{П}$  ( $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$  - Co,  $\bullet\bullet\bullet$  - Cu,  $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$  - Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

Co/Cu/Co з додатковим шаром Cr повинні мати обмежену розчинність компонентів. Слід відзначити, що проникнення атомів Co та Cr більш значне, ніж Co та Cu. Атоми Cr реєструються практично по всьому нижньому шарі, кобальту. Оскільки мідь в кобальті (або навпаки) фактично не розчиняється то термообробка зразків Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П з товщиною шарів  $d_{Co}=20-50$  нм,  $d_{Cu}=2-25$  нм та  $d_{Cr}=2-20$  нм за температури  $T_v=700$  К, спричиняє незначне подальше взаємопроникнення атомів Co та Cu.

При відпалюванні плівкових зразків дифузія атомів хрому проходить значно інтенсивніше. У плівках Co/Cu/Co/Cr/П атоми Cr проникають не тільки до межі поділу Co/Cu, а й досягають верхнього шару Co. У випадку, коли додатковий шар Cr помістити на межі поділу Co/Cu, то для свіжесконденсованих плівок Co/Cu/Cr/Co/П фіксується обмежена взаємодія атомів Co і Cr.

За співвідношення Р. Уіппла було визначено ефективні коефіцієнти дифузії в плівках Co/Cu/Fe/П. Значення коефіцієнтів дифузії в плівках на основі Co, Fe і Cu становлять  $10^{-18}-10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с, що значно більше, ніж значення коефіцієнта об'ємної дифузії для масивних зразків цієї системи. Найбільш імовірним поясненням цього є те, що в плівкових структурах дифузія протікає по межах зерен, а вони є більш дефектними у порівнянні з масивними зразками.

## РОЗДІЛ 4

### МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ СПІН-КЛАПАННИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Ni I Ag АБО Cu, Co I Cu ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

#### 4.1 Магніторезистивні властивості багатошарових металевих плівкових систем спін-вентильного типу

##### 4.1.1 Магнітоопір плівкових структури на основі Co/Cu(Ag)/Fe

Для більш ґрунтового розуміння магніторезистивних властивостей в тришарових плівках систем Co/Cu/Fe та Co/Ag/Fe спочатку були проведені докладні дослідження МО в двошарових магнітних плівках Co/Fe/П. У всіх досліджуваних зразках Co/Fe/П з товщиною шарів  $d_F = 20-40$  нм спостерігається анізотропія магнітоопору (АМО), яка характерна для однорідних феромагнітних матеріалів. АМО в феромагнетиках реалізується за рахунок взаємодії «вільних» електронів провідності з внутрішніми електронами атомів, спінові моменти яких обумовлюють спонтанну намагніченість [90]. На рис. 4.1 а наведені типові залежності повздовжнього і поперечного МО від напруженості зовнішнього магнітного поля для свіжесконденсованої двошарової плівки Co/Fe/П ( $d_{Fe} = 40$  нм,  $d_{Co} = 40$  нм). Величина МО для цих зразків для повздовжнього складає 0,04 – 0,06 % та для поперечного – 0,14 – 0,16 %.

У результаті проведеного дослідження магніторезистивного ефекту в свіжесконденсованих зразках Co/Cu(Ag)/Fe/П ( $T_{II} = 300$  К) з товщинами феромагнітних шарів  $d_F = 20 - 40$  нм та немагнітних шарів  $d_N = 2 - 30$  нм було встановлено, що для всіх досліджуваних систем при ефективній товщині немагнітного прошарку  $d_{Cu} < 3$  нм (рис. 1 б) та  $d_{Ag} < 5$  нм реалізується позитивний повздовжній магніторезистивний ефект (опір збільшується при внесенні зразка в магнітне поле). Тобто в таких системах реалізується АМО, який властивий

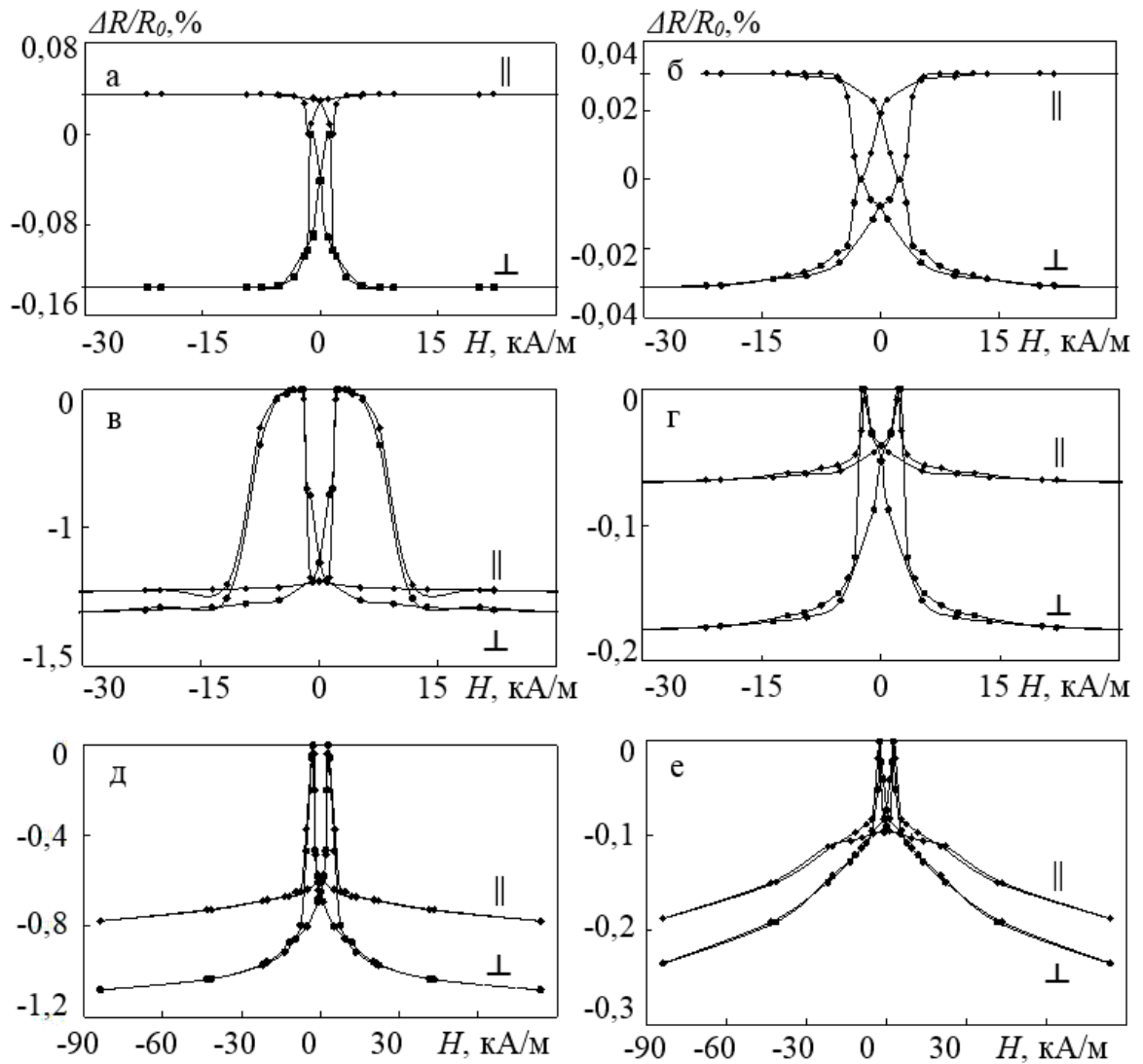


Рисунок 4.1 – Залежність повздовжнього ( $\parallel$ ) та поперечного ( $\perp$ ) МО від напруженості магнітного поля для двошарової плівки Co/Fe/Π ( $d_{\text{Co,Fe}} = 50$  нм) (а), тришарових Co/Cu/Fe/Π (б, в, г) (б:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 2$  нм; в:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 3$  нм; г:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 10$  нм) та тришарових плівок Co/Ag/Fe/Π (д, е) (д:  $d_{\text{Co,Fe}} = 30$  нм,  $d_{\text{Ag}} = 6$  нм; е:  $d_{\text{Co,Fe}} = 25$  нм,  $d_{\text{Ag}} = 15$  нм)

крім однорідних феромагнітних матеріалів, також і магнітним структурам з феромагнітним зв'язком. У роботах [91], [92] показано, що при малих товщинах немагнітного прошарку в тришарових плівкових системах існує пряма обмінна взаємодія між феромагнітними шарами в немагнітному прошарку.

У свіжесконденсованих тришарових плівках систем Co/Cu/Fe та Co/Ag/Fe ( $T_p = 300$  K) з ефективною товщиною шару міді  $d_{Cu} = 3-15$  нм (рис. 4.1 в, г) та срібла  $d_{Ag} = 5-20$  нм (рис. 4.1 д, е) спостерігається явище ГМО, величина якого складає 0,3–1,2% та 0,3–1,1% відповідно за кімнатної температури. Для таких зразків диполь-дипольна взаємодія є нехтовно малою, а пряма обмінна взаємодія між цими шарами відсутня, бо хвильові функції магнітних іонів у сусідніх шарах не перекриваються (шари розділені спейсером (немагнітний прошарок), набагато товщим за типовий іонний радіус). Але металеві феромагнітні шари і немагнітний прошарок мають спільну систему електронів провідності. Внаслідок цього виникає непряма обмінна взаємодія сусідніх шарів, яка є проявом взаємодії Рудемана-Кіттеля-Косуя-Іосіда (РККІ-взаємодія) для відповідної структури. Як і звичайна РККІ-взаємодія, вона виявляється осцилюючою функцією товщини немагнітного прошарку і може набувати як антиферомагнітного, так і феромагнітного характеру. Підібравши відповідним чином товщину немагнітного прошарку, можна досягти антипаралельної конфігурації магнітних моментів феромагнітних шарів у початковому стані. Такі багатошарові плівки показують великі значення МО. Проте поля, які потрібні для того, щоб перебороти антиферомагнітну взаємодію, є досить великими (близько 1 кЕ), що значно звужує коло практичних застосувань таких зразків [93]. Міжшарова обмінна взаємодія багатошарових плівок складається з двох компонентів: звичайної РККІ-взаємодії та феромагнітного зв'язку, який зумовлений магнітостатичною взаємодією внаслідок міжфазної шорсткості (зв'язок типу «апельсинової шкірки»).

У наших плівкових системах внаслідок відносно товстого прошарку міжшарова обмінна взаємодія значно послаблюється, оскільки величина обох її компонент зменшується при збільшенні товщини немагнітного шару

(феромагнітний зв'язок зменшується з товщиною прошарку експоненціально) [92]. Підтвердженням цього є наявність петлі магніторезистивного гістерезису та малі значення полів насичення ( $H_S < 20$  кА/м) [93], [94]. Тому магнітна конфігурація плівкової системи змінюється від антипаралельної впорядкованості намагніченостей ФМ шарів до паралельної, і навпаки, під дією зовнішнього магнітного поля за рахунок того, що верхній і нижній магнітні шари мають різну коерцитивну силу. Ефект ГМО у тришарових структурах зумовлений наявністю асиметрії спин-залежного розсіювання (СЗР) електронів провідності на межах зерен [93], [95].

При товщині немагнітних прошарків  $d_{Cu} \sim 3$  нм (рис. 4.1 в),  $d_{Ag} \sim 6$  нм (рис. 1 д) величина ГМО максимальна і становить 1,2 % та 1,1 % відповідно за кімнатної температури та за однакової товщини магнітних шарів. Незначна величина ефекту ГМО при вказаних товщинах немагнітного прошарку обумовлена наявністю феромагнітних містків через нього, що призводить до часткового порушення антипаралельної конфігурації.

При охолодженні зразків до 100 К вид магніторезистивних петель залишається практично незмінним (незалежно від товщини шарів). Спостерігається лише збільшення величини ефекту ГМО (рис. 4.2) та зміщення піків на залежності  $(\Delta R/R_0)_{max}$  від  $(H)$  в область більш сильного магнітного поля (рис. 3.3). Збільшення амплітуди ефекту при зниженні температури зумовлене зменшенням розсіювання електронів на фонах (особливо в немагнітному прошарку), що приводить до збільшення ролі процесів спин-залежного розсіювання, яке є фізичною основою (як вже зазначалося раніше) явища ГМО, а також збільшується кількість електронів, що проходять з одного магнітного шару в інший.

Для визначення магнітного стану системи Co/Cu/Fe/П були проведені магнітні дослідження за допомогою вібраційного магнітометра (рис. 4.4 а, в, д)). На рис. 4.4 наведені петлі магнітного гістерезису, які отримані за допомогою магнітометра в магнітному полі, прикладеному в площині плівки, та магніторезистивні петлі (рис. 4.4 б, г, е) для свіжесконденсованих тришарових

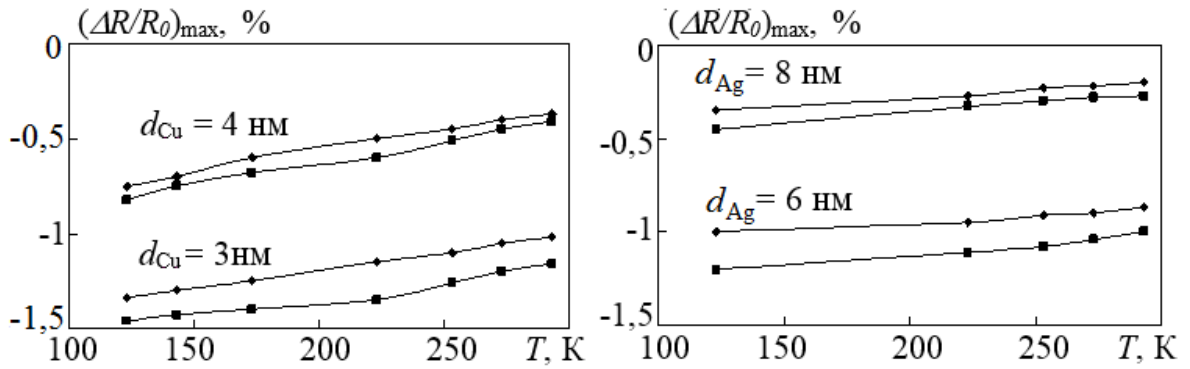


Рисунок 4.2 – Залежність повздовжнього ( $\blacklozenge$ ) та поперечного ( $\blacksquare$ ) МО від температури вимірювання для свіжесконденсованих тришарових плівок Co/Cu/Fe/П (а) та Co/Ag/Fe/П (б)

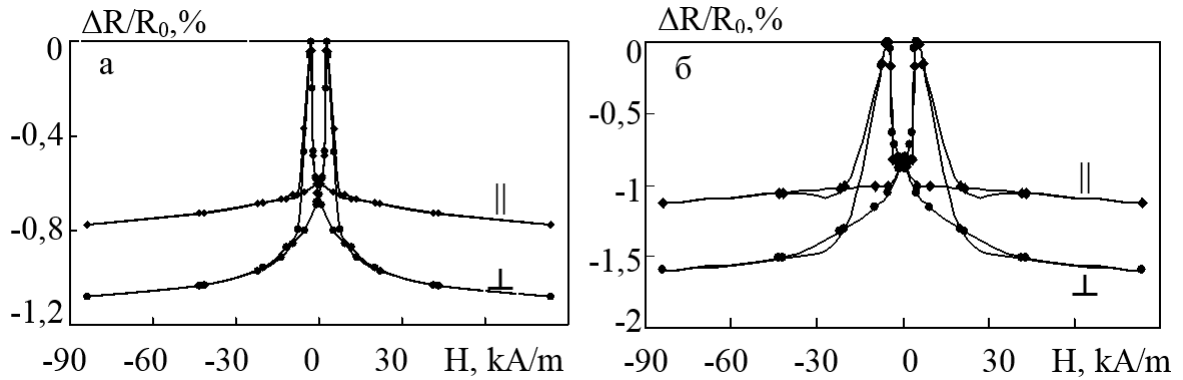


Рисунок 4.3 – Залежність повздовжнього ( $\parallel$ ) та поперечного ( $\perp$ ) МО від напруженості зовнішнього магнітного поля для свіжесконденсованої тришарової плівки Co(40 нм)/Cu(3 нм)/Fe(40 нм), а – температура вимірювання 293 К, б – температура вимірювання 150 К

плівок Co/Cu/Fe/П, отриманих за кімнатної температури. Як видно з рисунка, для плівок характерні майже прямокутні петлі гістерезису.

Такі петлі є типовими для шарів з планарною орієнтацією намагніченості (“тонкоплівковий” стан [94]). Одержані нами результати якісно подібні результатам представленим в роботі [96] і пояснюються суперпозицією петель гістерезису кожного із матеріалів та говорить про практично повне вирівнювання магнітних моментів феромагнітних шарів. За петлями магнітного

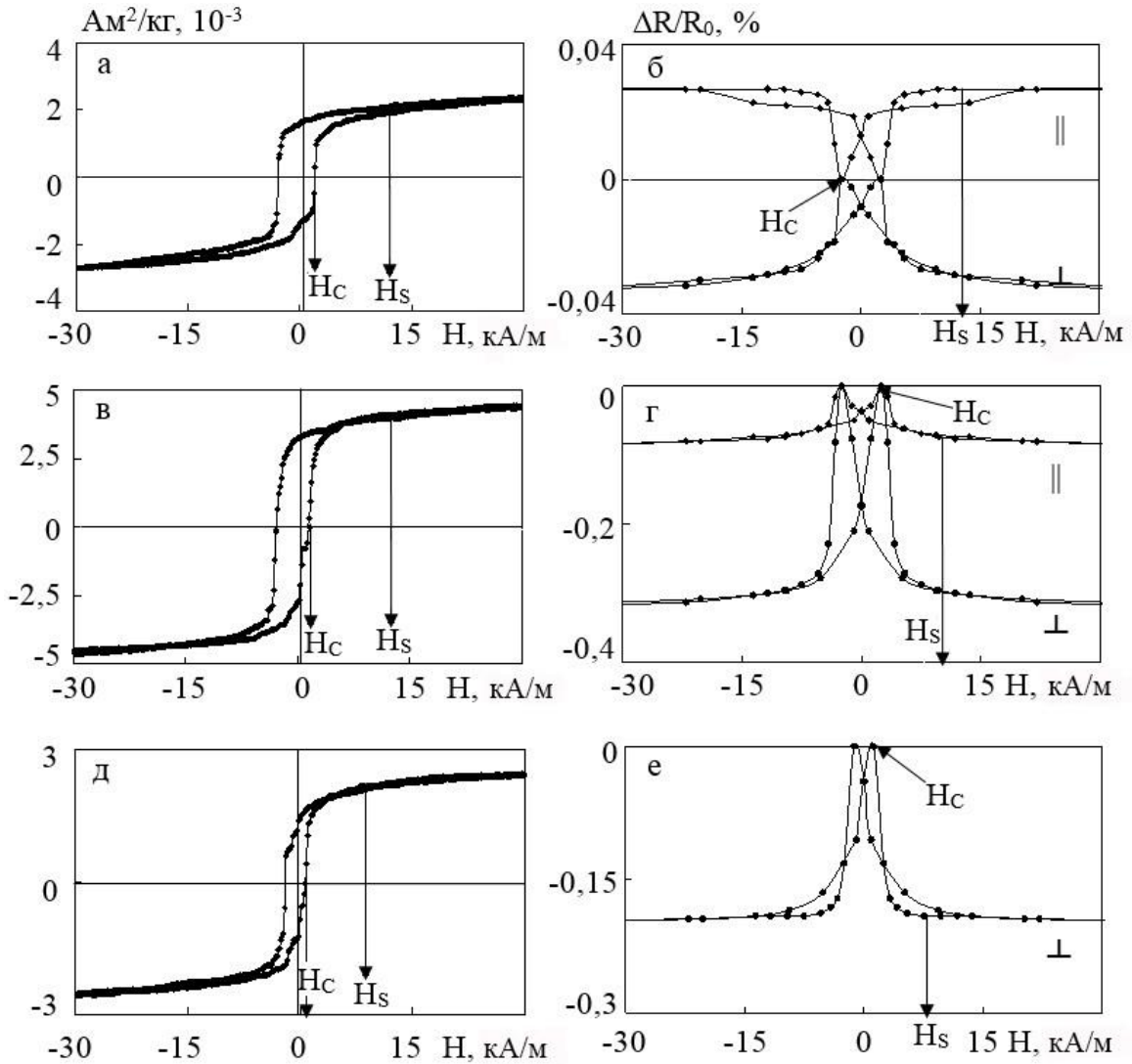


Рисунок 4.4 – Петлі гістерезису (а, в, д), отримані за допомогою вібраційного магнітометра в магнітному полі, прикладеному в площині плівки та магніторезистивні петлі (б, г, е) для невідпалених тришарових плівок Co/Cu/Fe/П: а, б:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 2$  нм; в, г:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 8$  нм; д, е:  $d_{\text{Co,Fe}} = 40$  нм,  $d_{\text{Cu}} = 15$  нм



гістерезису були визначені коерцитивна сила ( $H_c$  при  $M(H) = 0$ ) і поле насичення  $H_s$ . Порівняння (рис. 4.4 а, в, д) цих магнітних параметрів з відповідними параметрами, отриманими за допомогою магніторезистивних петель (рис. 4.4 б, г, е ) показує їх хорошу відповідність. За величину поля насичення  $H_s$  приймали таке значення напруженості магнітного поля, коли  $(\Delta R/R_0) = 0,9(\Delta R/R_0)_{\max}$  на кривій  $(\Delta R/R_0) = f(H)$ .

Розбіжності значень  $H_c$  та  $H_s$ , отриманих із кривої намагнічування  $M(H)$  і відповідної їй петлі зміни електроопору в магнітному полі  $(\Delta R/R_0)(H)$ , не перевищують 15% (табл. 4.1). Відтак можна говорити про співпадіння результатів, отриманих обома методами. Надалі коерцитивна сила й поле насичення будуть визначатися з магніторезистивних петель  $(\Delta R/R_0)(H)$ .

Таблиця 4.1 –Порівняння значень  $H_c$  та  $H_s$  для плівкових систем спіно-клапанного типу Co/Cu/Fe/Π отриманих різними методами

Плівкова система	Метод дослідження				Відносна відміна значень	
	Магніторезистометрія		Вібраційна магнетометрія			
	$H_c$ , кА/м	$H_s$ , кА/м	$H_c$ , кА/м	$H_s$ , кА/м	$\delta H_c$ , %	$\delta H_s$ , %
Co(40)/Cu(2)/Fe(40)/Π	2,46	41,38	2,45	40,22	0,4	2,9
Co(40)/Cu(5)/Fe(40)/Π	5,43	83,68	5,75	75,09	5,6	11,4
Co(40)/Cu(7)/Fe(40)/Π	7,54	92,65	7,37	107,92	2,3	14,2
Co(40)/Cu(8)/Fe(40)/Π	2,46	43,22	2,14	45,34	15,0	4,7
Co(40)/Cu(15)/Fe(40)/Π	1,19	41,38	1,37	38,72	13,1	6,9

#### 4.1.2 Термічна стабільність магнітних характеристик плівкових структур на основі Co/Cu(Ag)/Fe

Відомо, що одним із ефективних засобів впливу на мікроструктуру та фізичні властивості плівкових структур є термічна обробка [97]. У нашому експерименті поетапному відпалюванню у вакуумі за температур ( $T_B$ ) 400 К, 550 К та 700 К були піддані всі отримані зразки. Тривалість термічної обробки при кожній температурі становила 15 хв.

Спочатку є доцільним розглянути вплив температури відпалювання на вид магніторезистивних петель і величину повздовжнього та поперечного МО для двохшарових плівок Co/Fe/П (рис. 4.5). Внаслідок відпалювання цих зразків за температури 400 К (рис. 4.5б) спостерігається зменшення величини як повздовжнього, так і поперечного МО. Слід зазначити, що зменшення

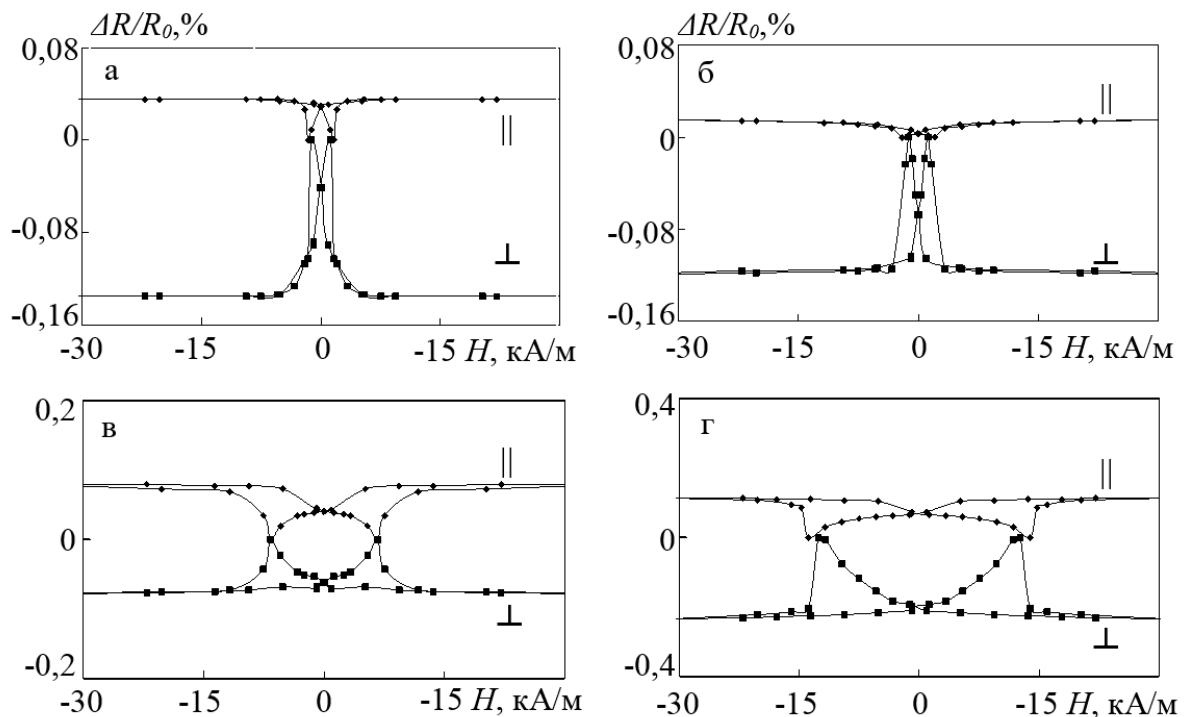


Рисунок 4.5 – Залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) МО плівкової системи Fe(40)/Co(40) від напруженості магнітного поля для невідпаленої (а) та відпаленої при різних температурах, К : 400(б), 550 (в) та 700 (г)

повздожнього МО є більш значним (в 2 – 3 рази), ніж поперечного (в 1,2 – 1,5 рази). Причиною зменшення величини МО для цих зразків є зниження рівня макронапружень структурного походження в результаті термообробки.

Відпалювання за температури 550 К (рис. 4.5 в) приводить до незначного зростання МО (як повздожнього, так і поперечного). Піки магніторезистивних залежностей зміщуються в область більш сильного магнітного поля. Відпалювання за  $T_b = 700$  К (рис. 4.5 г) приводить до подальшого росту величини МО (повздожній 0,2 % – 0,23%, поперечний 0,24 % – 0,26%) та подальшого зсуву піків у область більш сильного магнітного поля. На нашу думку, величина МО при високотемпературному відпалюванні ( $T_b = 550$  К, 700 К) збільшується в результаті збільшення розміру кристалітів та проходження взаємної дифузії атомів Co та Fe.

Для всіх досліджуваних свіжесконденсованих і відпалених за різних температур зразків Co/Cu(Ag)/Fe/П з  $d_{Cu} = 1$  нм – 2 нм та  $d_{Ag} = 1$  нм – 5 нм спостерігається тільки АМО. Відпалювання цих плівок за  $T_b = 400$  К, 550 К та 700 К приводить до незначного зміщення піків на польових залежностях до області з більш сильним полем та збільшення величини МО в 2 – 4 рази. При товщинах  $d_{Cu} = 3$  нм – 15 нм та  $d_{Ag} = 6$  нм – 20 нм у невідпалених плівках характерним є поява ГМО.

На рис. 4.6 наведені залежності МО від напруженості зовнішнього магнітного поля для свіжесконденсованих і відпалених за температури відпалювання  $T_b = 400$  К, 550 К та 700 К плівок. Як можна бачити, при товщині НМ прошарку для міді рівному 4 нм та срібла 6 нм поетапне відпалювання до температури 700 К призводить до зникнення ефекту ГМО та появи анізотропії МО. При цьому піки на залежності  $(\Delta R/R_0)$  від  $H$  зміщуються в область більш сильного магнітного поля.

Більш детально зміну МО в результаті поетапного відпалювання для структур Co/Cu/Fe та Co/Ag/Fe з різною товщиною немагнітних шарів можна простежити на рис. 4.7 та рис. 4.8. Як бачимо, поведінка залежностей МО від  $T_b$  суттєво залежить від товщини НМ прошарку. Для плівок з  $d_{Cu} = 3$  нм – 5 нм

(рис. 4.7) та  $d_{Ag} = 7$  нм – 10 нм (рис. 4.8) залежності мають монотонний характер. Після відпалювання цих зразків за  $T_b = 400$  К відбувається зменшення величини ефекту ГМО у 1,2 – 1,5 рази.

В результаті відпалювання за  $T_b = 700$  К з'являється анізотропія МО. Поява АМО при такій товщині немагнітного шару пов'язана із повним дифузійним перемішуванням шарів, що підтверджується структурно-фазовими та дифузійними дослідженнями. Ці результати співпадають з результатами роботи [98], в якій автори після відпалювання за температури 573 К спостерігали гранулярний сплав (Fe-Cu-Co).

Для тришарових плівок системи Co/Cu/Fe з товщиною шару міді  $d_{Cu} = 6$  нм – 8 нм (рис. 4.7) на залежності  $(\Delta R/R_0)_{max} = f(T_b)$  можна виділити область температур відпалювання, де величина ефекту ГМО зменшується, та область більш високих температур, де величина ГМО поступово зростає. Для зразків з  $d_{Cu} = 6$  нм – 8 нм збільшення величини ефекту ГМО спостерігається лише після відпалювання за  $T_b = 700$  К. При цьому вид польових залежностей  $(\Delta R/R_0)_{max} = f(H)$  практично не змінюється. При проведенні повторного відпалювання плівок, при нижчих за 700 К температурах, значення  $(\Delta R/R_0)_{max}$  не змінюється. Для плівкових зразків з  $d_{Cu} = 10$  – 20 нм ріст величини  $(\Delta R/R_0)_{max}$  відбувається вже після відпалювання за  $T_b = 550$  К, але його величина в цьому випадку не перевищує 0,5% навіть після відпалювання за  $T_b = 700$  К.

Для тришарових плівок Co/Ag/Fe/П (рис. 4.8) з товщиною срібного прошарку 5 – 12 нм поведінка  $(\Delta R/R_0)_{max} = f(T_b)$  якісно подібна відповідним залежностям для плівок Co/Cu/Fe/П з ефективною товщиною шару міді 3 – 5 нм. А для зразків з  $d_{Ag} = 15$  – 20 нм спостерігається дещо інша картина. Для цих плівок внаслідок відпалювання за температури 400 К відбувається зменшення величини  $(\Delta R/R_0)_{max}$  практично у 2 рази. Подальше відпалювання за  $T_b = 550$  К приводить до росту величини ефекту ГМО більш, ніж у 2 рази. Після збільшення температури відпалювання до 700 К фіксується зменшення величини повздовжнього МО у 2-3 рази, а поперечного у 1,5 – 2 рази. При цьому польові залежності МО залишаються ізотропними.

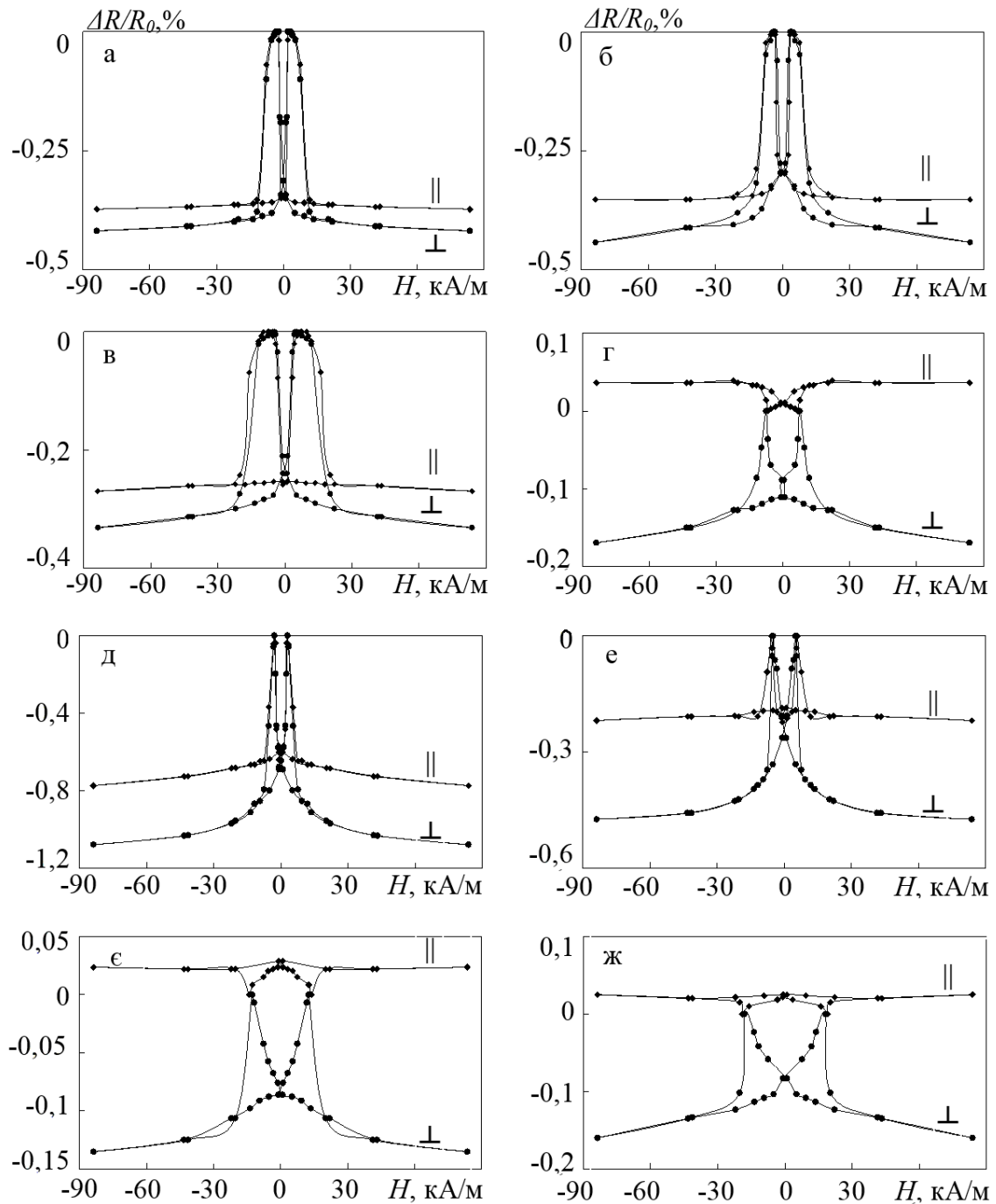


Рисунок 4.6 – Залежність повздовжнього (||) та поперечного (⊥) МО від напруженості магнітного поля для плівок Co(40 нм)/Cu(4 нм)/Fe(40 нм)/Π (а-г) та Co(30 нм)/Ag(6 нм)/Fe(30 нм)/Π (д-ж): а, д – невідпалена; б, е – температура відпалювання 400 К, в, є – температура відпалювання 550 К, г, ж – температура відпалювання 700 К

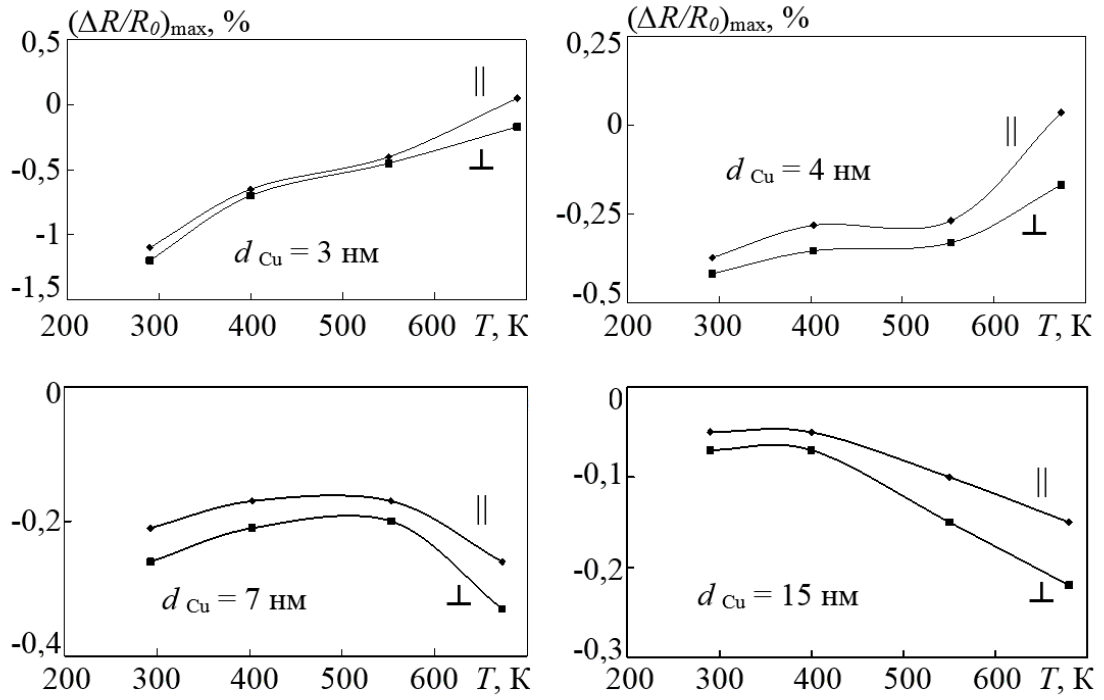


Рисунок 4.7 – Залежність МО від  $T_B$  для тришарових структур Co/Cu/Fe з різною ефективною товщиною прошарку ( $d_{Co} = d_{Fe} = 40$  нм)

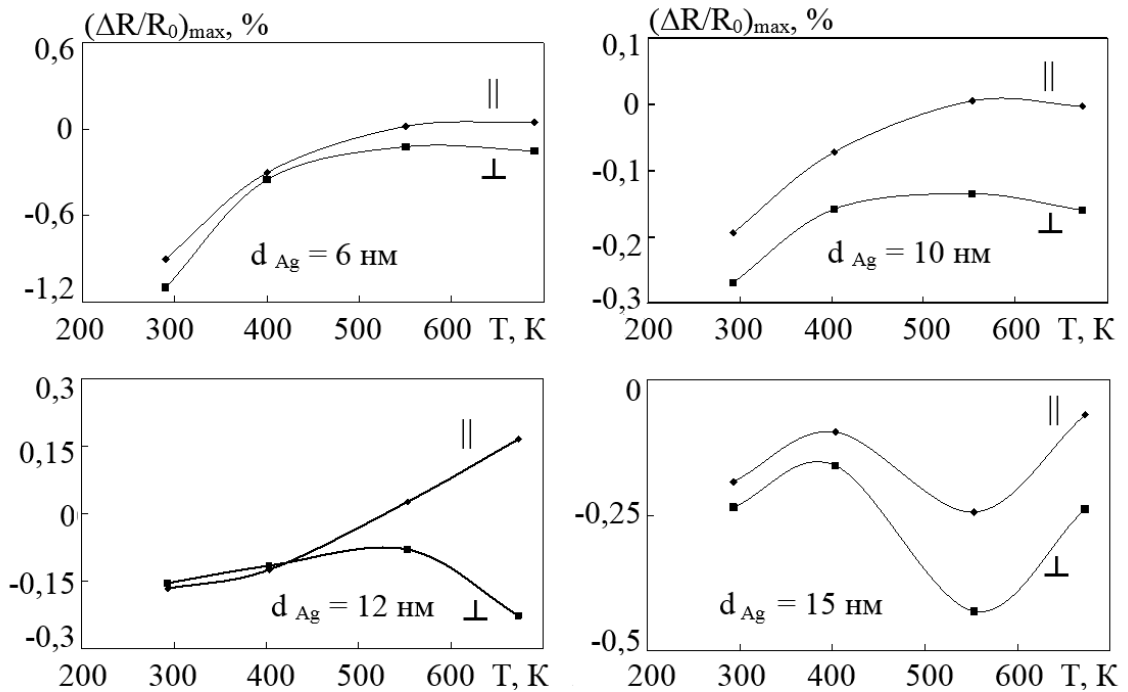


Рисунок 4.8– Залежність МО від  $T_B$  для тришарових структур Co/Ag/Fe з різною ефективною товщиною прошарку ( $d_{Co} = d_{Fe} = 40$  нм)

Зменшення амплітуди ефекту ГМО і поява анізотропії МО, при збільшенні  $T_B$  до 550 К, у плівках Co/Cu/Fe/П із  $d_{Cu}=3$  нм – 5 нм (рис. 4.7) та Co/Ag/Fe/П із  $d_{Ag} < 15$  нм (рис. 4.8) зумовлена руйнуванням вихідного магнітного порядку ФМ шарів у цих системах. В результаті процесів рекристалізації, взаємної дифузії атомів срібла, міді, заліза й кобальту та досить малої ефективної товщини НМ шару ( $d_{Cu,Ag} = 3-12$  нм) порушується його суцільність і, як наслідок, механізм СЗР електронів виключається. Отже можна зробити висновок, що температура початку деградації магніторезистивних властивостей (перехід від ГМО до АМО) суттєво залежить від товщини та виду НМ

#### 4.2 Магніторезистивні властивості структур спіно-кляпанного типу на основі Соі Су з використанням мультишарів

Результати дослідження магніторезистивних властивостей плівкових зразків спіно-кляпанного типу з фіксованими товщинами магнітних шарів та змінною товщиною немагнітного шару Су представлені на рис. 4.9 та в табл. 4.2. Нестабільність інтерфейсів в даній системі, що пов'язано з процесами утворення т. р. (Со, Су), можна відстежити по зміні характеру залежностей МО з ростом  $T_B$  на рис. 3.13. Найбільша стабільність магніторезистивних властивостей, максимальні значення  $MO = 0,15 \div 0,18$  % та максимальні значення магнітної чутливості  $S_B = (0,2 \div 2,4) \times 10^{-2}$  %/(мТл). при  $T_B = 900$  К (табл. 3.3) спостерігаються в системі з немагнітним прошарком товщиною  $d_{Cu} = 10$  нм (рис. 3.13 б).

На відміну від систем спіно-кляпанного типу мультишари Au(10)/[Co/Cu]<sub>n</sub>/П мають виражену форму залежності МО з максимумом при  $B = 0$  мТл у всіх геометріях вимірювання (рис. 3.14) притаманну наносистемам з антиферомагнітною взаємодією. Максимальне значення  $MO = 0,27$  % спостерігається у зразках з найбільшою кількістю повторів фрагменту мультишару  $n = 10$ . Можна відмітити, що при збільшенні  $T_B$  до 900 К форма залежностей на рис. 3 стає більш лінійною, але істотних змін

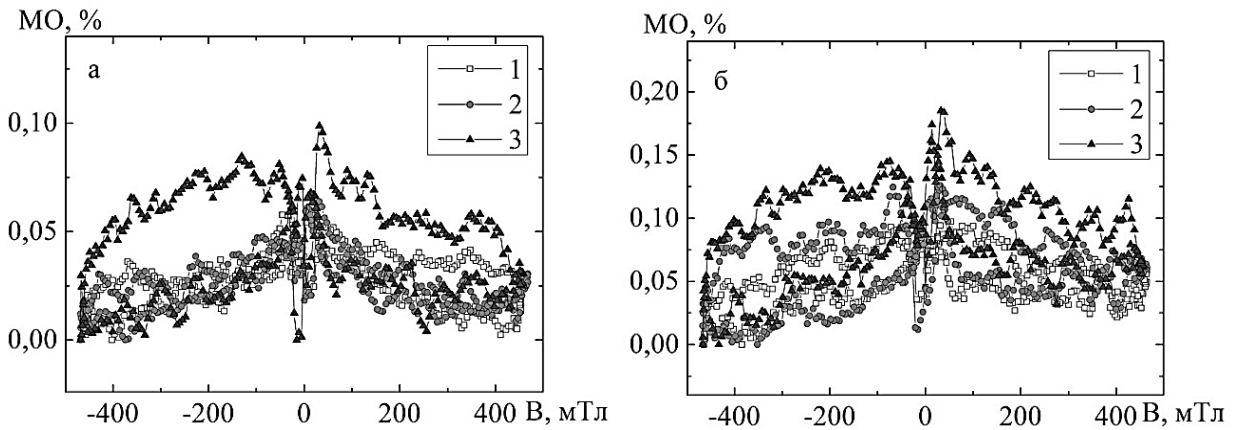


Рисунок 4.9 – МО плівкових систем спін-клапанного типу

$\text{Au}(10)/\text{Co}(5)/\text{Cu}(d)/\text{Co}(20)/\text{П}$ , де  $d = 5$  (а) та  $10$  (б) нм в поздовжній геометрії вимірювання при різних  $T_{\text{в}}$  К: 1 – 300; 2 – 700; 3 – 900

Таблиця 4.2 – Магнітні характеристики структур спін-клапанного типу  $\text{Au}(10)/\text{Co}(5)/\text{Cu}(d)/\text{Co}(20)/\text{П}$  зі змінною товщиною шару Cu в поздовжній геометрії вимірювання

$d$ , нм	$T_{\text{в}}$ , К	$\Delta B$ , мТл	$S_{\text{в}} \times 10^2$ , %/мТл
2	300	37,4	0,1
	700	129,8	0,1
	900	78,04	0,1
8	300	35,2	0,2
	700	37,04	0,1
	900	15,3	0,7
10	300	10,1	1,4
	700	12,4	0,9
	900	9,7	2,4



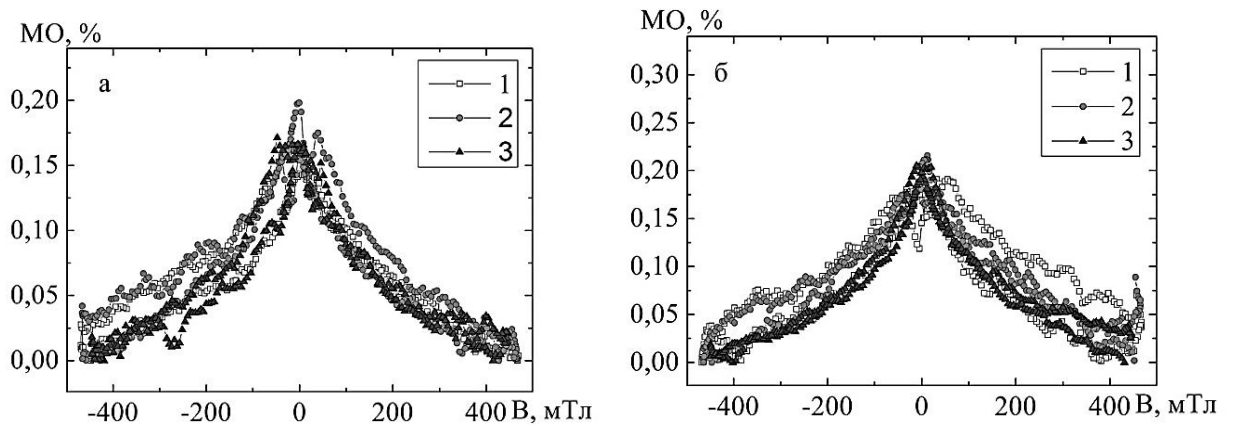


Рисунок 4.10 – МО мультишарів Au(10)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>6</sub>/П (а) та Au(10)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>10</sub>/П (б) в поздовжній геометрії вимірювання при різних  $T_B$ , К: 1 – 300; 2 – 700; 3 – 900

Таблиця 4.3 – Магнітні характеристики плівкових структур спіно-класанного типу Au(10)/Co(5)/Cu(6)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>n</sub>/П з різною кількістю повторів фрагменту мультишару  $n_B$  поздовжній геометрії вимірювання

$n$	$T_B$ , К	$\Delta B$ , мТл	$S_B \times 10^2$ , % / мТл
2	300	47,7	0,7
	700	157,1	0,1
	900	122,0	0,2
6	300	176,4	0,1
	700	61,9	0,2
	900	199,5	0,1
8	300	217,1	0,1
	700	119,7	0,2
	900	281,3	0,1
10	300	47,5	0,1
	700	67,1	0,1
	900	184,6	0,1

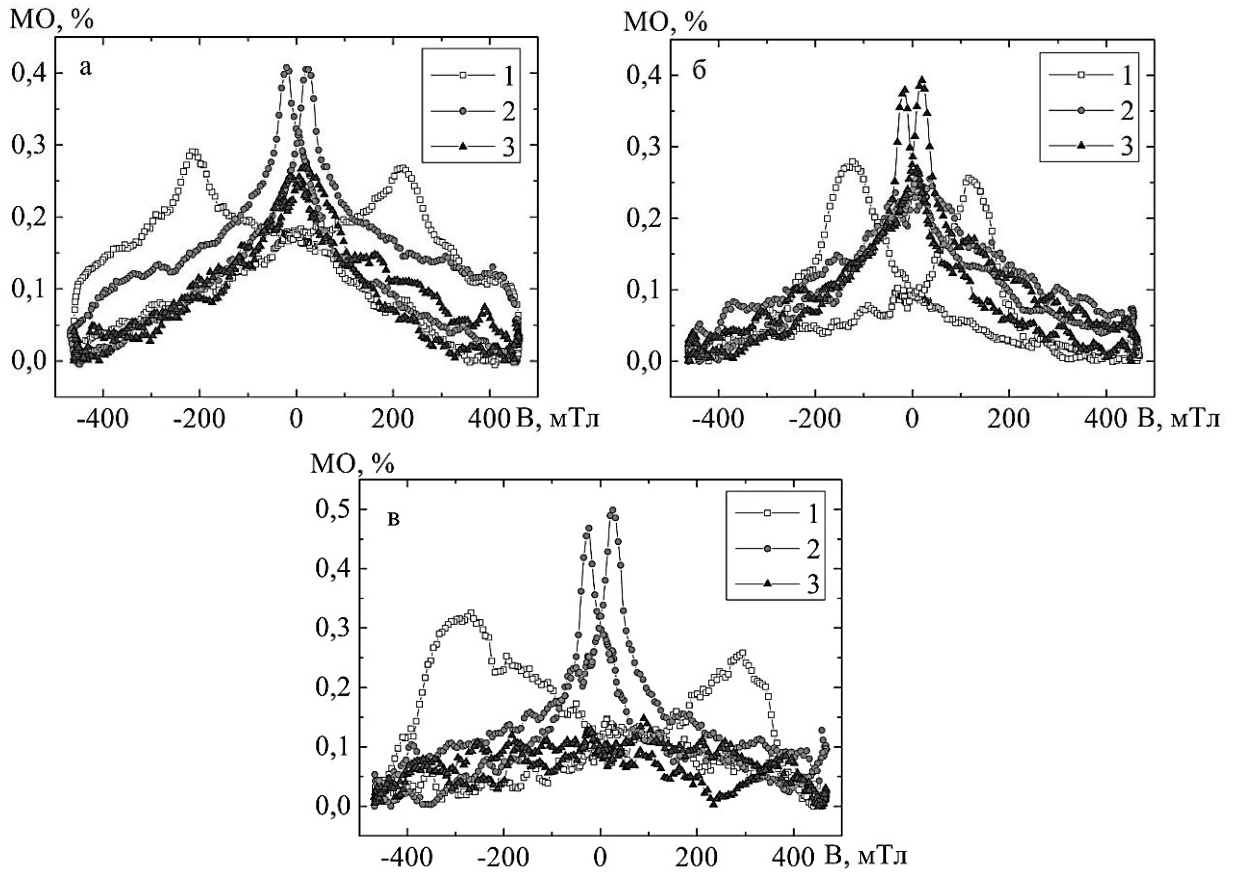


Рисунок 4.11 – МО плівкової структури спін-клапанного типу  $\text{Au}(10)/\text{Co}(5)/\text{Cu}(6)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_8/\text{П}$  при  $T_B = 300$  (а),  $700$  (б) та  $900$  (в) К в перпендикулярній (1), поперечній (2) та поздовжній (3) геометрії вимірювання

Таблиця 4.4 – Магнітні характеристики плівкових структур спін-клапанного типу  $\text{Au}(10)/[\text{Co}(3)/\text{Cu}(3)]_n/\text{Cu}(5)/\text{Co}(20)/\text{П}$  з різною кількістю повторів фрагменту мультишару  $n$  в поздовжній геометрії вимірювання

$n$	$T, \text{ К}$	$\Delta B, \text{ мТл}$	$S_B \times 10^2, \% / \text{ мТл}$
2	300	37,4	0,1
	700	129,8	0,1
	900	78,0	0,1
4	300	15,3	1,2
	700	78,4	0,3
	900	123,2	0,2

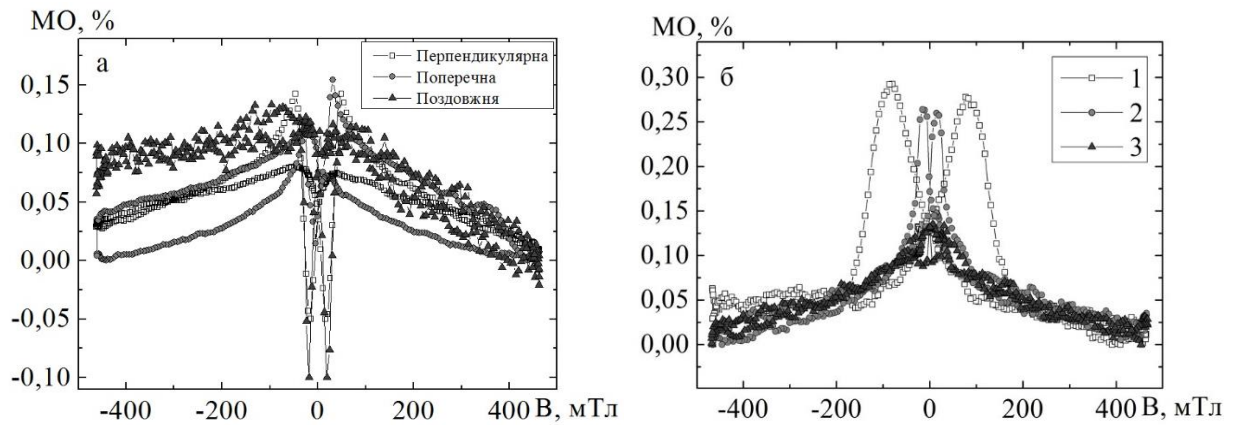


Рисунок 4.12 – МО плівкової структури спін-клапанного типу Au(10)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>4</sub>/Cu(5)/Co(20)/П при  $T_v = 300$  (а) та  $700$  (б) К в перпендикулярній (1), поперечній (2) та поздовжній (3) геометрії вимірювання

характеру залежності і величин значень МО не спостерігається.

Використовувати мультишар [Co/Cu]<sub>n</sub> при формуванні приладових систем спін-клапанного типу можна замість одного із магнітних шарів за умови збереження іншого. Суцільний шар Co з високим значенням коерцитивності у порівнянні з мультишаром буде відігравати роль закріпленого магнітожорсткого шару для забезпечення спін-клапанного ефекту. У загальному випадку результатом такої зміни стало збільшення значень МО до  $0,3 \div 0,5$  % (рис. 4.11 і 4.12) але зменшення чутливості  $S_B$  до значень  $(0,1 \div 0,2) \times 10^{-2}$  % / мТл (табл. 4.3 і 4.4). Крім того в таких наносистемах температура відпалювання помітно менше впливає на характер залежності МО у всіх геометріях вимірювання. Хоча при використанні мультишару замість верхнього магнітного шару у невідпалених зразках спостерігається анізотропний характер МО, який після відпалювання до  $T_v = 700$  К знає як це показано на рис. 4.12 а і б на прикладі зразка Au(10)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>4</sub>/Cu(5)/Co(20)/П. На рис. 4.11 приведені результати дослідження магніторезистивних властивостей систем спін-клапанного типу Au(10)/Co(5)/Cu(6)/[Co(3)/Cu(3)]<sub>8</sub>/П у якої нижній магнітний шар замінений

мультишаром. Переміщення максимумів на приведених залежностях при зміні  $T_B$ , що особливо проявляється в перпендикулярній геометрії вимірювання, пов'язані із зміною коерцетивності  $B_c$  верхнього магнітного шару  $Co$  та його магнітною анізотропією внаслідок зміни ефективної товщини шару в процесі термодифузії та рекристалізації і зміни доменної структури. Магніторезистивні властивості даної системи до  $T_B = 700$  К стабільні (рис. 4.11 а і б). При підвищенні  $T_B$  до 900 К істотно зменшуються значення МО в поздовжній геометрії (рис. 4.11 б), що можна пов'язати з руйнуванням межі поділу між магнітним верхнім шаром  $Co$  та немагнітним прошарком  $Cu$  в результаті утворення т.р. ( $Co, Cu$ ).

На рис. 4.12 приведені результати дослідження наносистем із застосування мультишару замість верхнього магнітного шару. Анізотропний характер залежностей МО спостерігається у цих зразках тільки при  $T_B = 300$  К. При підвищенні  $T_B$  до 700 К вид залежностей аналогічний до приведених на рис. 4.11 і залишається незмінним при  $T_B = 900$  К. Таку стабільність магніторезистивних властивостей забезпечує наявність в системах нижнього більш товстого шару  $Co$  з початковою товщиною  $d_{Cu} = 20$  нм, який при відпалюванні залишається суцільним, а його коерцетивність зростає завдяки збільшенню середнього розміру кристалітів [76] та покращенню доменної структури шару  $Co$ .

Малі значення чутливості  $S_B$  наносистем спін-клапанного типу з використанням мультишарів на основі  $Co$  і  $Cu$  при більших значеннях МО (табл. 4.2 та 4.3) пов'язані з високою швидкістю переключення з одного магнітного стану в інший. Цей факт робить такі наносистеми придатними для використання при виготовленні цифрових функціональних елементів спінтроники тоді, коли системи у вигляді мультишару з високими значеннями магнітної чутливості більше підходять для створення тонкоплівкових магнітних чутливих елементів сенсорів магнітного поля з робочим діапазоном полів до 500 мТл.

Таким чином можна стверджувати, що плівкову систему спін-

клапанного типу  $\text{Co}(5)/\text{Cu}(d)/\text{Co}(20)/\text{П}$  доцільно модифікувати використовуючи замість одного з магнітних шарів  $\text{Co}$  мультишар  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$ . Як показали результати дослідження магніторезистивних властивостей в залежності від температури відпалювання така модифікація призводить до підвищення значення величини  $\text{MO} = 0,3 \div 0,5 \%$ , підвищує швидкість перемикання з одного магнітного стану в інший, хоча зменшує магнітну чутливість до значень  $S_B = (0,1 \div 0,2) \times 10^{-2} \%$  / мТл. Також можна стверджувати, що підвищується температурна стабільність всієї наносистеми до температури 700 К.

#### **4.3 Магніторезистивні властивості функціональних шарів спінівентильних структур на основі упорядкованих масивів магнітних наночастинок**

Нанесення провідної матриці із немагнітного матеріалу як до так і після проведення температурної обробки упорядкованих масивів НЧ дозволило прослідкувати вплив розміру НЧ на їх магніторезистивні властивості у провідній немагнітній матриці  $\text{Ag}$  із мінімальним впливом процесів дифузії між НЧ та ПМ. Масиви НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у провідній матриці  $\text{Cu}$  також досліджувались. Експериментально отримані магніторезистивні залежності, наведені на рис. 4.13, ілюструють різке збільшення коерцитивної сили від 60 мТ до 480 мТл та зменшення величини  $\text{MO}$  від 1,3 до 0,85 % при зміні кута прикладання зовнішнього магнітного поля від  $80^\circ$  до  $90^\circ$ . Такий характер залежностей свідчить про присутність вісі важкого намагнічення у діапазоні цих кутів. При подальшому зменшенні кута спостерігається стабілізація як коерцитивної сили (біля 60 мТл), так і  $\text{MO}$  (1,2-1,3 %), що можна пояснити наявністю осі легко намагнічення. Відпал провідної матриці  $\text{Cu}$  до температури 900 К приводить до зниження величини  $\text{MO}$  та збільшення величини коерцитивної сили, що обумовлено розупорядкуванням структури НЧ/ПМ.

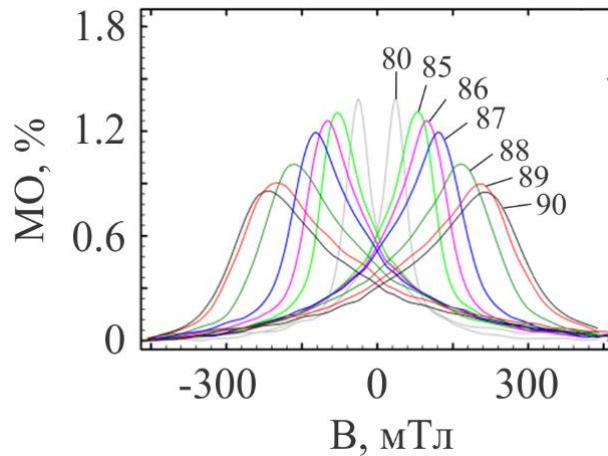


Рисунок 4.13 – Залежність величини МО масиву НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у провідній матриці  $\text{Cu}$  товщиною 20 нм від кута повороту зразка  $\phi$

У наших дослідженнях також було створено самоорганізовані структури, що представляють собою масиви наноприладових елементів, а саме спінівентилів, і є цікавими з точки зору підвищення ефективності наноприладових структур. Такі функціональні наноструктури було отримано після відпалу провідної матриці  $\text{Ag}$  при температурі 570 К у вакуумних умовах ( $10^{-5}$  Па). Дослідження впливу товщини нанесеної провідної матриці  $\text{Ag}$  на характер її розподілу по поверхні масиву НЧ після відпалу при 570 К показали, що при більших товщинах утворюються витягнуті частинки із відношенням довжини до ширини від 2:1 до 4:1. Такий характер розподілу спостерігається при товщинах провідної матриці більше 10 нм. У випадку тонкого шару ПМ  $\text{Ag}$  утворюються переважно напівсферичні кластери із середнім радіусом 30 та 50 нм для ПМ товщиною 5 та 10 нм, відповідно. Висота кластерів зростає із збільшенням товщини ПМ і складає 20, 30, 60 та 80 нм для товщин ПМ 5, 10, 15 та 20 нм, відповідно.

Схематичне зображення процесу формування функціональних наноструктур на основі наночастинок приведено на рис. 4.14. На першому етапі формується масив НЧ однією із технологій, що дозволяє отримати рівномірний шар магнітних НЧ на підкладці. На другому етапі сформований шар НЧ відпалюється при високих температурах, що приводить до укрупнення

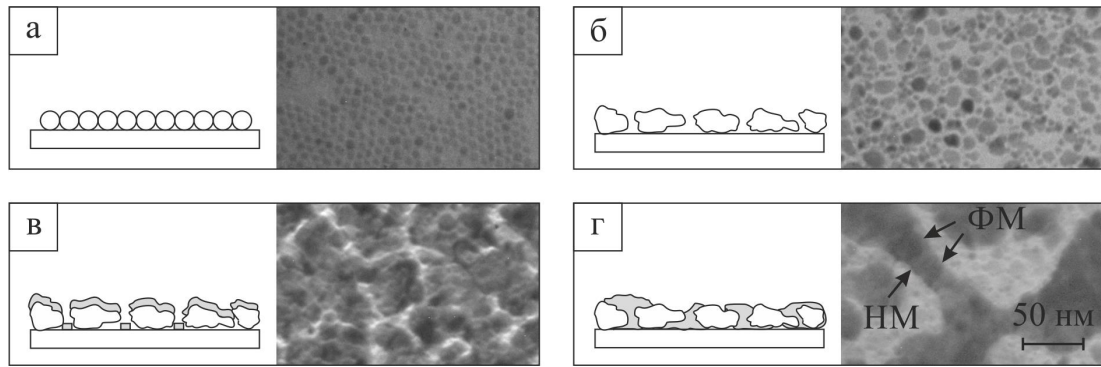


Рисунок 4.14 – Схематичне зображення процесу формування мережевої структури після відпалу ПМ при 600 К: а – формування УМНЧ; б – відпал масиву НЧ при 1100 К; в – нанесення провідної ПМ; г – відпал сформованої наноструктури при 600 К

НЧ та збільшення їх магнітного моменту. Після цього ПМ немагнітного матеріалу наноситься на такий масив магнітних НЧ – третій етап.

Останній, четвертий етап необхідний для підвищення ефективності наноприладових елементів шляхом утворення самоорганізованих функціональних наноструктур. На даному етапі формуються масиви (мережі) спін-вентильних переходів, що у разі покращують магніторезистивні властивості у порівнянні із структурами без відпалу ПМ.

Сформовані у результаті такого процесу функціональні металеві наномережі можуть утворювати не тільки нанорозмірні спін-вентилі, а і багат шарові спінвентильні нанопроводи [99], що лежать у площині підкладки.

Товщина ПМ сильно впливає на величину і характер залежностей магнітоопору через те, що сформована мережева структура при великих значеннях товщини може шунтувати спін-вентильні переходи знижуючи кількість ефективних взаємодій. З іншого боку надмірно мала товщина ПМ різко змінює характер магніторезистивної залежності. У такому випадку збільшується різниця величини електричного опору при намагніченні і розмагніченні зразка. Ця обставина ускладнює використання таких структур у якості чутливих елементів датчиків, де ця різниця повинна прямувати до

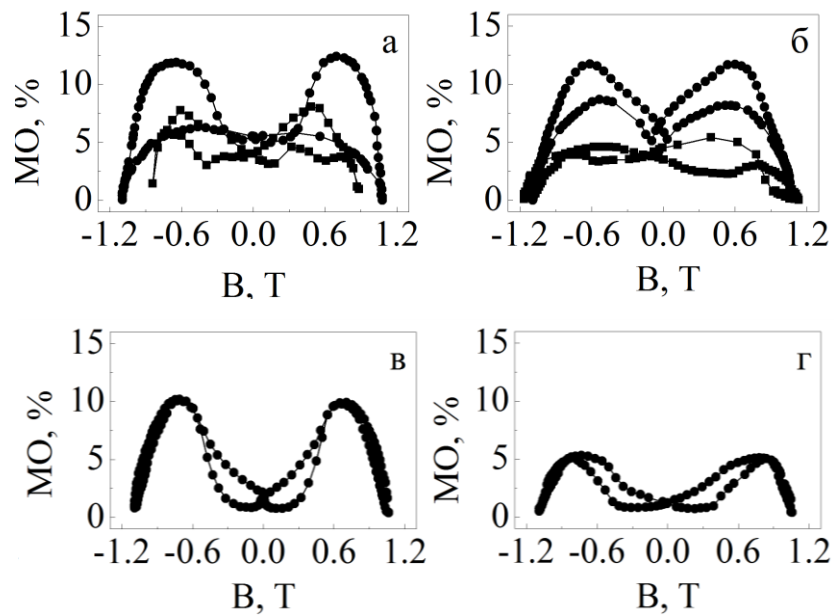


Рисунок 4.15 –МО УМНЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  відпалених при 1100 К та вбудованих у ПМ Аg товщиною 5 нм (а), 10 нм (б), 15 нм (в), 20 нм (г) без (■) та після відпалу такої структури при 600 К (●)

мінімуму. Як видно із графіків зміни величини магнітоопору (рис. 4.15), найбільш оптимальна товщина при якій електричний опір при намагнічуванні та розмагнічуванні суттєво не відрізняється складає 15 нм. Слід зазначити, що найбільш ефективно утворення поверхневих мереж спостерігається саме при такому значенні товщини ПМ срібла. Воно розташовується між острівцевими утвореннями при товщині 10 нм і формуванням мереж з надмірною кількістю матеріалу при товщині 20 нм. Це підтверджує суттєву залежність величини магнітного опору від кількості меж поділу феромагнітного і немагнітного матеріалів де існує ймовірність виникнення спін-залежного розсіювання електронів. Величина магнітного опору також може істотно залежати від форми чутливого елемента [100]. Результати досліджень магніторезистивних властивостей УМНН підсумовані на рис. 4.15. Із графіків видно, що безпосередньо після нанесення ПМ срібла, величина магнітоопору становила 5-6% для систем з товщинами провідної матриці 5 і 10 нм. У той же час системи з товщинами 15 і 20 нм показували повну відсутність впливу магнітного поля на зразок. Така поведінка ймовірно обумовлена надмірною



товщиною ПМ. Це приводить до повного шунтування зразка разом із інтерфейсним спін- залежним розсіюванням на НЧ. Термообробка НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та ПМ Ag приводить до збільшення величини зміни магнітоопору майже в 2 рази для систем із товщинами 5 і 10 нм, а для 15 і 20 нм зразків відзначена поява магнітоопору в межах 4-6%. Це свідчить про збільшення ефективної довжини протікання струму і відповідно зростання кількості розсіюючих взаємодій. Залежності магнітоопору приведені на рис. 4.15 а показують вплив температурної обробки масивів НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та провідної матриці Ag товщиною 15 нм. Без термообробки масиву НЧ і ПМ магнітоопір відсутній оскільки НЧ занадто малі для набуття феромагнітних властивостей за кімнатної температури. Відпал масиву НЧ до 1100К приводить до збільшення числа феромагнітних частинок, і, як наслідок до появи магнітоопору. У результаті подальшої термообробки ПМ формуються масиви спін-вентильних переходів збільшуючи величину МО від 3 до 14%.

Рис. 4.16 б ілюструє зміну величини магнітоопору на лінійній ділянці для масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  вбудованих у провідну матрицю Ag товщиною 15 нм. Розмірна залежність величини магнітоопору від товщини ПМ для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  приведена на рис. 4.17. Максимум величиною

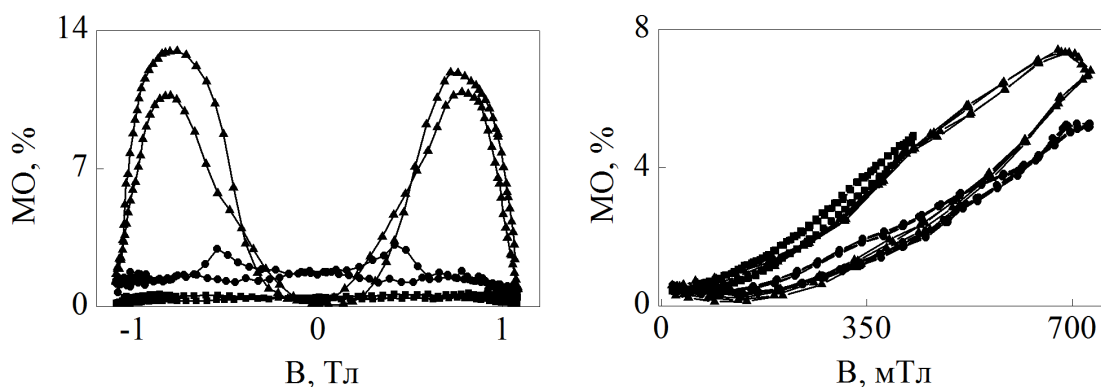


Рисунок 4.16 – МО УМНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  вбудованих у ПМ Ag товщиною 15 нм (а) без відпалу (1), після відпалу при 1100 К УМНЧ (2), після відпалу при 1100 К УМНЧ і відпалу ПМ при 600 К (3) та лінійна ділянка зміни МО УМНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (■),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (▲),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (●) вбудованих у ПМ Ag товщиною 15 нм (б)

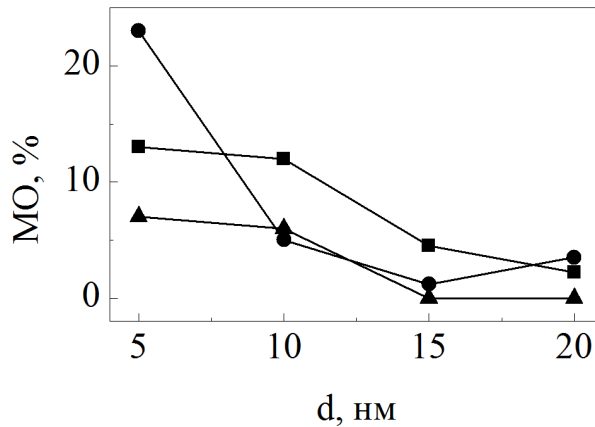


Рисунок 4.17 – Залежність МО системи ПМ/УМНЧ ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) 1100 К/П від товщини ПМ Ag без ( $\blacktriangle$ ), після відпалу при 600 К ( $\blacksquare$ ) та у випадку прямокутної геометрії зразка із відношенням сторін 1:10 без відпалу ПМ Ag ( $\bullet$ )

порядку 23% був зафіксований при вимірюванні магнітоопору у зразку, що мав форму смужки  $1 \times 10$  мм і товщину немагнітної ПМ Ag рівну 5 нм.

Такий стрибок пояснюється впливом форм-фактора для таких систем у поєднанні з оптимальним підбором товщини, що ймовірно сприяє формуванню більшого числа ефективних нанорозмірних спін-вентелей разом із зменшенням шунтуючих ділянок за рахунок зменшення розмірів зразка по ширині і товщині. За таких умов величина зміни магнітоопору більшою мірою визначається спін-залежним розсіюванням за рахунок підвищення ефективності використання спін-вентильних нано-переходів. Окрім цього для зразків із ГМО відомий феномен покращення розсіювання електронів після формування оксидної оболонки на поверхні магнітного матеріалу.

## РОЗДІЛ 5

### МАГНІТНІ ТА МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПІН-КЛАПАННИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Ni I Ag АБО Cu,Co I Cu ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

Магнітооптичні властивості спін-вентильних структур на основі перехідних металів вивчені вже досить детально, але залишаються питання про їх зміну при різних умовах отримання та при зміні структурно-фазового стану під час відпалювання. Крім того, магнітооптичні властивості суттєво залежать від геометрії вимірювання та кута повороту зразка. Оскільки, для магнітних матеріалів, що використовуються як елементна база в сенсорній техніці важливими значення індукції насичення ( $B_s$ ) та коерцитивної сили ( $B_c$ ), а й термічна стабільність цих параметрів, нами були проведені експериментальні дослідження магнітооптичних властивостей при різних геометріях вимірювання та температурах відпалювання систем. Такі вимірювання дають не тільки інформацію про магнітні характеристики, а і додаткову інформацію для інтерпретації досліджень структурно-фазового стану плівок.

#### 5.1 Магнітооптичний ефект Керра та магнітні властивості для спін-вентелів на основі Fe, Co та Au (Ag)

Результати досліджень МОКЕ всіх спін-вентильних структур до відпалювання показали відсутність поля зміщення, тобто зсуву кривої намагнічування відносно вісі ординат [101, 102]. Це непрямо вказує на цілісність немагнітного прошарку. Усі зразки виявили магнітну анізотропію при повороті у площині поверхні. На рис. 5.1 представлені криві намагнічування спін вентилів при різних кутах повороту ( $\alpha$ ). З рис. 5.1 видно, що система II типу має індукцію розмагнічування більшу приблизно у п'ять разів, ніж III, хоча, Co – більш магнітожорсткий матеріал, ніж Fe і зразок з

відносно товстим шаром Co ( $d \cong 20$  нм) повинен мати більше значення  $V_c$ . Ця особливість пояснюється тим, що у результаті квантових осциляцій енергії межі поділу та поверхневої енергії при рості тонких плівок (зокрема, перехідних металів), спостерігається зміна механізмів росту від пошарового до острівцевого і знову до пошарового, що викликає коливання  $V_c$ . Автори роботи [103] пояснюють немонотонну залежність коерцитивної сили від товщини плівки Co (при формуванні зразків в умовах подібних до наших), тим що при ефективній товщині більше 1,5 нм реалізується механізм росту

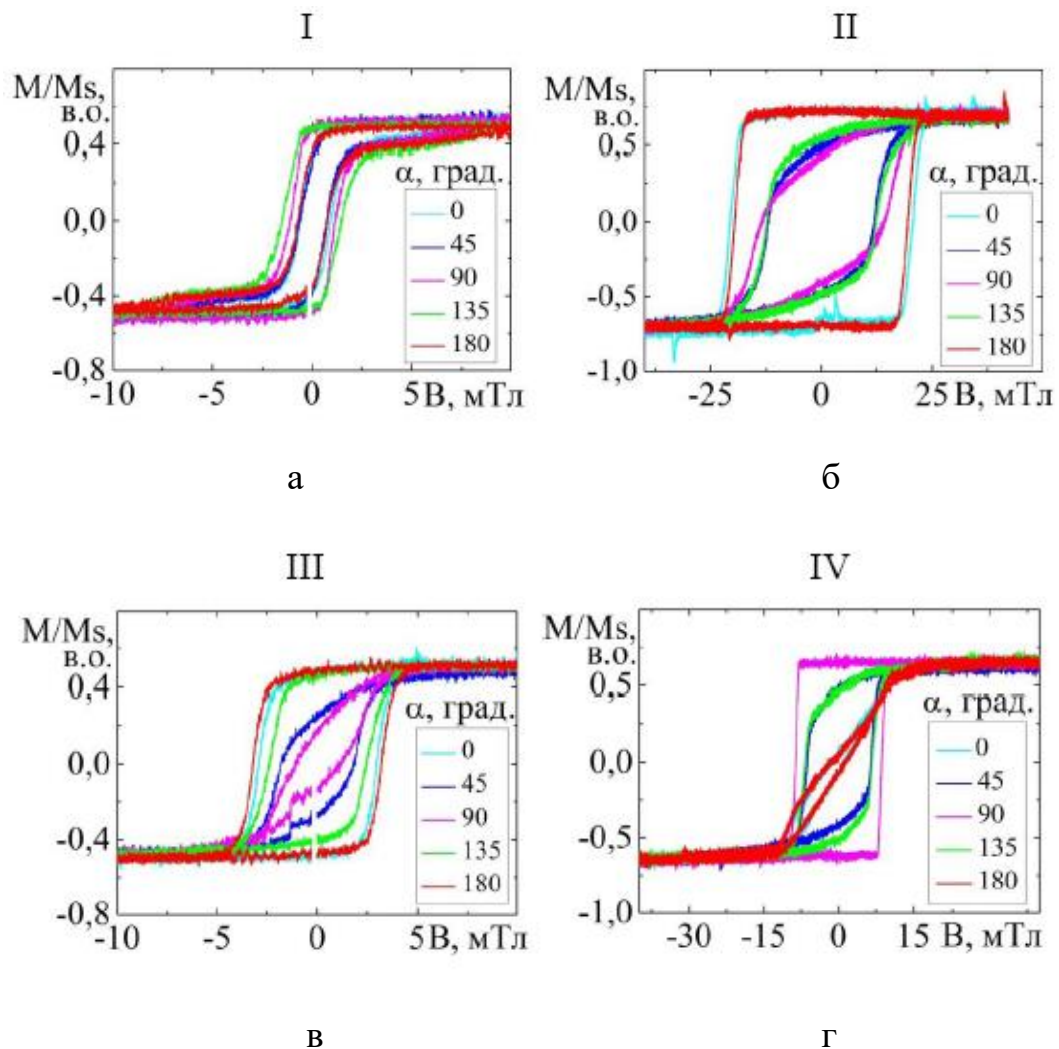


Рисунок 5.1 – Криві намагнічування до відпалювання для спін-вентилів: I – Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П (а), II – Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П (б), III – Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П (в), IV – Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П (г) при  $T_b = 300$  (◆), 450 (●), 600 (▲) та 750 К (■).

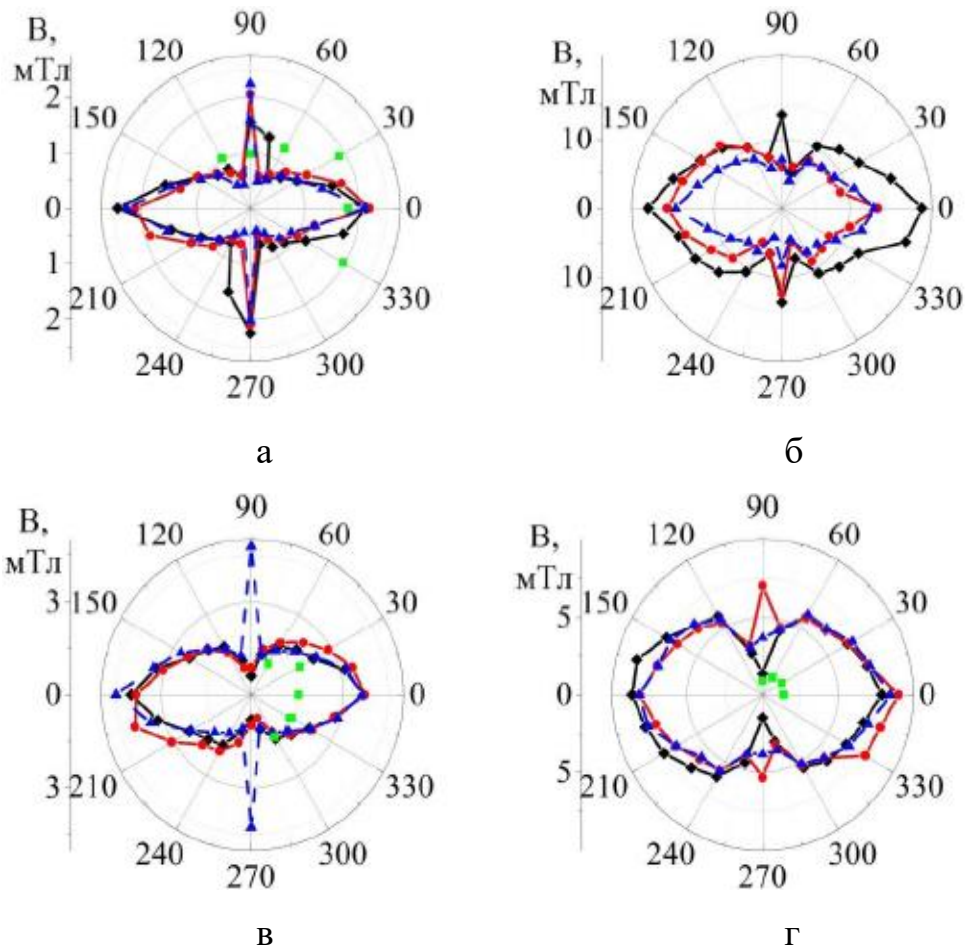


Рисунок 5.2 – Залежності  $B_c(\alpha)$  у полярних координатах при різних температурах відпалювання для спін-вентилів: I – Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П (а), II – Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П (б), III – Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П (в), IV – Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П (г) при  $T_b = 300$  (◆), 450 (●), 600 (▲) та 750 К ■.

Странські-Крастанова, при якому тривимірні острівці ростуть на двовимірному шарі. У цьому випадку плівки мають велику шорсткість і, відповідно дефектність, яка перешкоджає руху доменних стінок та призводить до росту коерцитивної сили системи. Кластери Co, при подальшому збільшенні товщини, руйнуються та становляться меншими, що знижує шорсткість. При товщині плівки  $d = 17$  нм спостерігаються мінімальні значення шорсткості та коерцитивної сили. Далі плівки Co ростуть пошарово, поступово збільшується товщина доменних стінок і відповідно монотонно зростає  $B_c$ . Таким чином, коерцитивна сила плівки з  $d = (3 - 4)$  нм у декілька разів більша ніж у плівки з  $d = (17 - 20)$  нм.

Стосовно шарів перехідних металів (мають електрони на d- та f- орбіталях, наприклад Co, Fe, Cr), які формуються на немагнітному шарі Au, то вони ростуть «терасами» та мають набагато меншу шорсткість, ніж при рості на підкладці [104]. Дослідження за допомогою АСМ показали, що спін-вентильні структури II та III типів мають однакову шорсткість верхніх шарів  $\sigma = 2,4$  нм. Це говорить про те, що при конденсації на Au, плівки Co та Fe не мають такої немонотонної залежності  $B_c(d)$ , яка має місце при рості на аморфній підкладці. Тому, наявність тонких ( $d = 3$  нм) шарів ФМ на немагнітному прошарку не дає великого внеску у значення коерцитивної сили всієї системи. Наведений вище аналіз експериментальних результатів дозволяє пояснити, чому система Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П має більшу індукцію розмагнічування ніж Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П. Якщо порівняти між собою спін-вентильні структури I та IV типів, то остання проявляє більші значення  $B_c$ , оскільки має відносно товстий шар ( $d = 20$  нм) більш магнітожорсткого матеріалу (Co) та тонкий шар Fe ( $d = 3$  нм), що напилений на підкладку. Чутливість методу елеспометрії достатня для того, щоб зафіксувати сигнал з глибини (40 – 50) нм.

На рис. 5.2 представлені залежності  $B_c(\alpha)$  для чотирьох типів спін-вентильних структур при різних температурах відпалювання. З рисунків видно, що значення індукції розмагнічування після відпалювання до  $T_b = 450$  К зменшується для всіх зразків. Це пов'язано із заліковуванням дефектів плівок і відповідно з покращенням їх доменної структури та збільшенням дзеркальності інтер-фейсів [105]. При подальшому збільшенні температури до  $T_b = 600$  К у спін-вентильних структурах II та IV типу (ті, що мають тонкий шар, що напилений на підкладку) індукція розмагнічування продовжує знижуватись. Це може бути спричинено взаємодією феромагнетиків з підкладкою ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) та утворенням силіцидів – тонких немагнітних шарів, або оксидів. Рентгенографічні дослідження не дозволили зафіксувати лінії від нижніх шарів спин-вентилів, можливо внаслідок недостатньої чутливості. Для інших двох систем спостерігається збільшення

$B_c$ , що може бути пов'язане з ростом розсіювання електронів на фонах з поворотом спіну, що призводить до зменшення взаємодії магнітних шарів.

Після відпалювання до  $T_b = 600$  К, для спін-вентилів III та IV типів змінився характер залежності  $B_c(\alpha)$ , що непрямо свідчить про фазоутворення. Ми пов'язуємо це з тим, що системи Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П мають відносно товстий шар Co, який утворює обмежений твердий розчин (Au, Co). Тому, внесок у загальне значення  $BS$  від твердого розчину буде більшим у тієї системи, яка має товстий шар Co.

На рис. 5.3 представлена залежність  $B_S$  спін-вентилів від  $T_b$ .

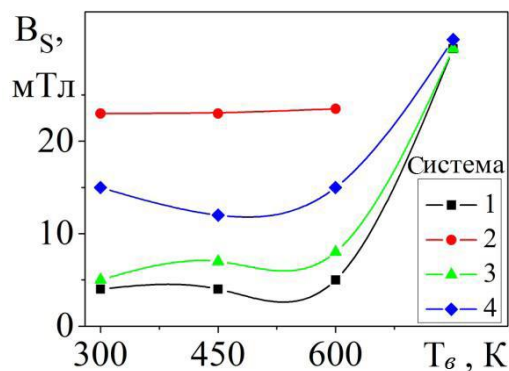


Рисунок 5.3 – Залежності поля насичення від температури відпалювання для систем: I – Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П, II – Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П, III – Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П, IV – Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П

З наведених графіків видно, що структури I і III типу легше виходять на насичення, але проявляють більшу не монотонність залежності  $B_S(T_b)$ . Найбільш високе і термостабільне значення  $B_S$  проявляє структура II типу. Крім того, вона має і максимальне значення  $B_c$ , що є ознакою антиферомагнітного зв'язку магнітних шарів, завдяки якому може реалізовуватися явище ГМО [19, 106-108]. З рис. 5.3 видно, що після відпалювання систем до  $T_b > 600$  К, поле насичення стрімко зростає у декілька разів. Така ситуація може мати місце при зміні структури магнітних шарів. Зокрема, у результаті термодифузії атомів Co у шар Au, утворюється

неупорядкований твердий розчин, що спричиняє «розмиття» феромагнітного шару кобальту та перешкоджає руху доменних стінок [101, 102]. Утворення нової магнітної структури виключається, оскільки при такій температурі відпалювання не відбувається переходу Fe та Co до парамагнітного стану ( $T_k > 1000$  K).

На рис. 5.4 зображено петлі магнітного гістерезису при орієнтації ліній магнітної індукції паралельно площині зразка для свіжосконденсованих та відпалених до 600 and 750 K псевдо спін-вентельних структур Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П першої серії. На основі даних залежностей було встановлено, що всі свіжосконденсовані зразки не мають поля зміщення (рис. 3), що є непрямим підтвердженням цілісності немагнітного шару. Спін-клапан Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П при  $0^\circ$  характеризується майже прямокутною петлею гістерезису, в той час як при  $180^\circ$  петлі гістерезису суттєво відхиляються від прямокутної форми (рис. 5.1). Процес відпалювання до 600 K несуттєво змінює форму петель магнітного гістерезису, що свідчить про те, що процеси перемагнічування магнітних шарів в системі після відпалювання до 600 K практично не змінюються. Після термовідпалювання до 750 K ширина петель гістерезису значно зростає, а їх форма при цьому залишається незмінною для всіх кутів обертання (рис. 5.2). Ймовірно, даний результат пов'язаний із структурними змінами, які відбуваються в системах під час відпалювання. Згідно [72] – [74] в процесі відпалювання відбувається зерномежева дифузій атомів Co і Fe у немагнітний проміжний шар Ag, що призводить до порушення дальнього порядку та розмиття межі поділу між магнітними і немагнітними шарами. Крім того, в роботі [74] було показано, що процес взаємної дифузії між Fe і Ag суттєво залежить від порядку чергування шарів (Fe/Ag чи Ag/Fe). Обидва типи інтерфесів характеризуються взаємнодифузією атомів, однак даний процес протікає набагато інтенсивніше у випадку коли Ag росте на поверхні Fe.



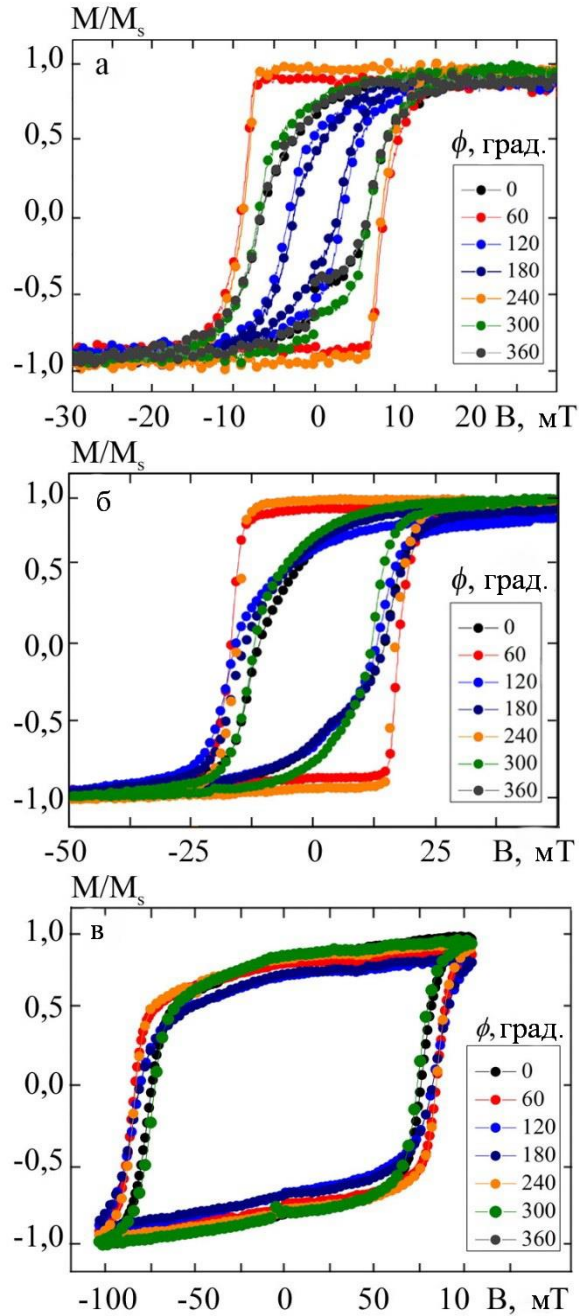


Рисунок 5.4 – Приклади нормованого гістерезис  $M/M_s$  для структур Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П при різних температурах відпалювання: 300 К (а), 600 К (б), 750 К (в)

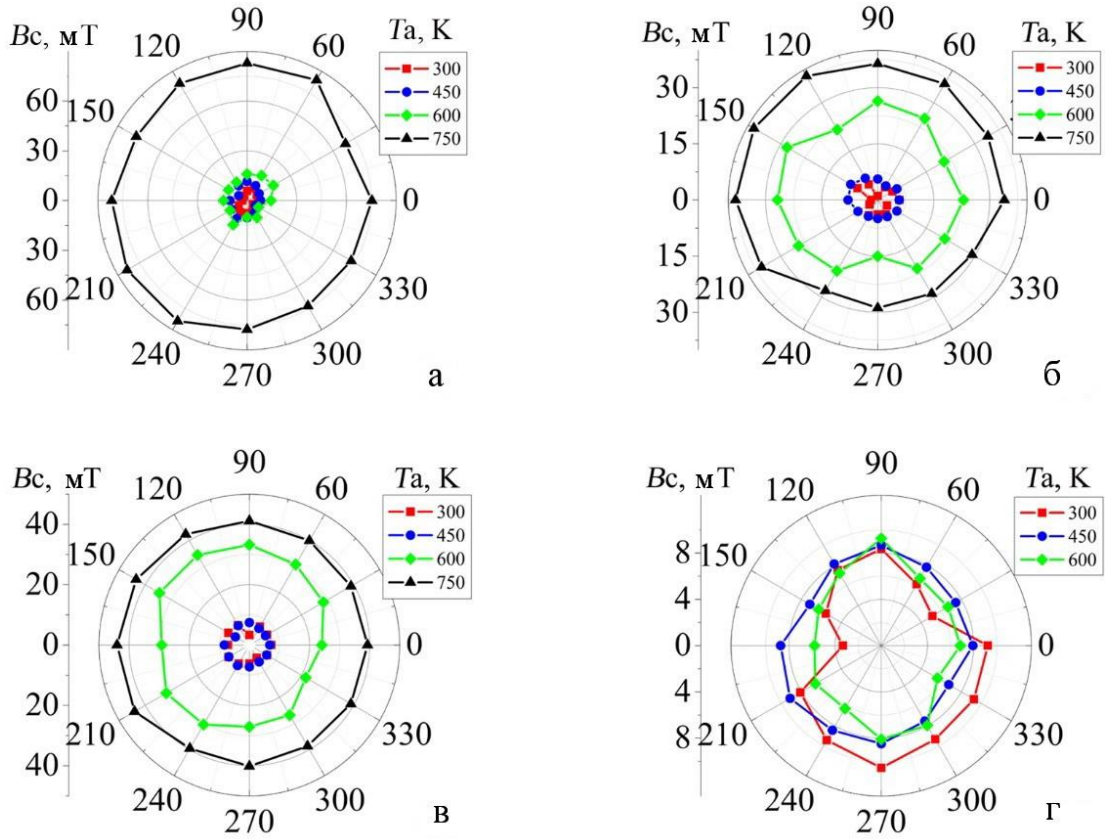


Рисунок 5.5 – Залежності  $B_c$  від кута повороту  $\phi$  при різних температурних відпалювання (300, 450, 600, 750 K) для псевдо спін-клапанних структур Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П (а), Au(3)/Fe(20)/Ag(6)/Co(3)/П (б), Au(3)/Co(3)/Ag(6)/Fe(20)/П (в) та Au(3)/Fe(3)/Ag(6)/Co(20)/П (г)

Таким чином, процес термовідпалювання псевдо спін-клапанних структур призводить до взаємної дифузії на інтерфейсах Fe/Ag і Co/Ag та зміні структурно-фазового стану системи в цілому. А саме, в процесі відпалювання відбувається формування твердих розчинів на основі Fe і Ag та Co і Ag, відповідно [72]. Кутова залежність величини коерцитивної сили, яка на основі петель магнітного гістерезису, отриманих при різних кутах повороту, для всіх досліджуваних зразків першої серії до та після термовідпалювання, представлена на рис. 5.2.

Як видно з рис. 5.2, величина  $B_c$  для структур I практично не змінюється у свіжосконденсованому стані. У той же час, псевдо спін-клапанні структури Au(3)/Co(20)/Ag(6)/Fe(3)/П і Au(3)/Fe(3)/Ag(6)/Co(20)/S, у порівнянні з іншими структурами проявляють більшу анізотропію магнітоопору до відпалювання, порівняно з іншими, при різних кутах повороту зразків у площині (на кут  $\phi$ ). Це пояснюється тим, що саме ці структури мають відносно товстий шар Co ( $d \approx 20$  нм), який, на відміну від Fe, проявляє одновісну анізотропію, навіть при конденсації за відсутності зовнішнього магнітного поля [24]. Структури, з відносно товстим шаром Fe ( $d \approx 20$  нм) зазнають меншого впливу з боку Co, що пояснює ізотропність їх польових залежностей. Анізотропія зразків зникає після відпалювання до 450 К, що свідчить про заліковування дефектів та покращення доменної структури. Для всіх чотирьох типів структур не спостерігаються суттєві зміни значення індукції розмагнічування при відпалюванні до 450 К (рис. 5.3). При відпалюванні до 600 К, у структурах з відносно товстим шаром Fe ( $d \approx 20$  нм)  $B_c$  збільшується у 3 - 4 рази і сягає, наприклад 27 та 40 мТл для спін-вентилів Au(3)/Fe(20)/Ag(6)/Co(3)/П та Au(3)/Co(3)/Ag(6)/Fe(20)/П.

При заміні одного з магнітних шарів (Co або Fe) спін-вентильної структури на шар пермалою Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>, спостерігається підвищення значення підвищення термічної стабільності структури в цілому. Тому, магнітні характеристики таких структур мають бути більш стійкими до змін температури.

На рис. 5.6 представлені петлі магнітного гістерезису при орієнтації ліній магнітної індукції паралельно площині зразка для свіжосконденсованих та відпалених до 750 К псевдо спін-вентельних структур з різною товщиною немагнітного прошарку  $d_{Ag}$ , яка змінювалася в межах від 15 до 23 нм. Всі залежності знімалися при кімнатній температурі. Як видно з рис. 5.6 максимальне значення намагніченості для зразків після конденсації не

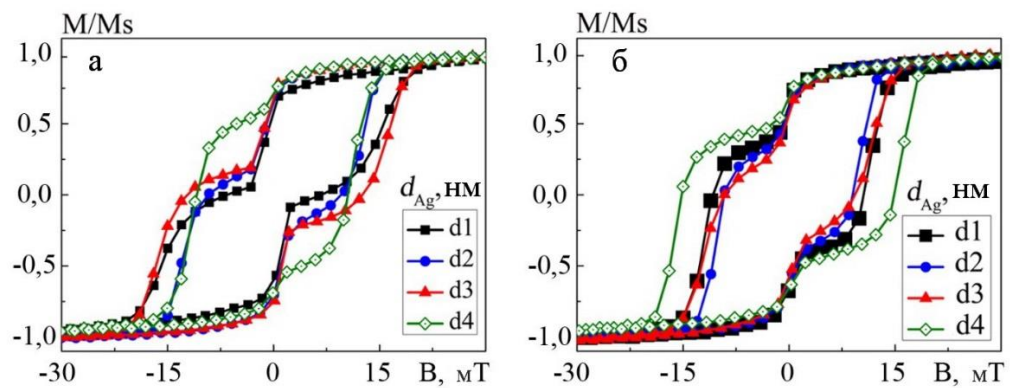


Рисунок 5.6 – Петлі нормованого гістерезису для свіжосконденсованих (а) та відпалених до 750 К для систем  $Au(3)/Fe_{20}Ni_{80}(25)/Ag(d_{Ag})/Co(35)/P$  при різних  $d_{Ag}$ , нм: 15 ( $d_1$ ), 17 ( $d_2$ ), 20 ( $d_3$ ) та 23 ( $d_4$ )

залежить від товщини немагнітного прошарку і становить 30 мТл, в той час як форма петлі зразків  $Au(3)/Fe_{20}Ni_{80}(25)/Ag(d_{Ag})/Co(35)/P$  видозмінюється в залежності від  $d_{Ag}$ .

Як показано на рис. 5.6 а, процес перемагнічування верхнього шару пермалою та нижнього шару Со можна легко розрізнити, тому що чисті  $Fe_{20}Ni_{80}$  та Со мають різні значення поля насичення та коерцитивної сили [75]. Як результат залежності  $M/M_s(H)$  мають подвійний крок перемагнічування, що є результатом почергового перемагнічування верхнього шару  $Fe_{20}Ni_{80}$  з малою коерцитивністю при 1 – 2 мТл та верхнього шару Со з більш високою коерцитивністю при 13 – 17 мТл у залежності від товщини проміжного немагнітного шару. Перший крок перемагнічування має меншу амплітуду ніж другий. Це свідчить про те, що верхній шар  $Fe_{20}Ni_{80}$  має менший сумарний момент ( $M_s = 0,8 \cdot 10^6$  А/м), ніж нижній шар Со з

намагніченістю насичення  $1,4 \cdot 10^6$  А/м. Зауважимо, що ширина петель магнітного гістерезису залежить від  $d_g$  внаслідок зміни процесу перемикання міжшарової взаємодії. Було встановлено, що при збільшенні  $d_{Ag}$  до 23 нм польові залежності становляться більш широкими, оскільки зменшується сила міжшарової взаємодії між шарами  $Fe_{20}Ni_{80}$  і  $Co$ . Процес відпалювання суттєво не змінює форму петель гістерезису, при цьому величина нанмагніченості насичення залишається 30 мТ. Залежності  $M/M_s(B)$  гістерезису мають подвійний крок перемагнічування, що відповідає почерговому перемиканню магнітом'якого шару  $Fe_{20}Ni_{80}$  при слабких полях та магнітожорсткого шару  $Co$  при більш сильних полях. Отже, можна зробити висновок, що псевдо спін-вентильні структури, сформовані на основі пермалою та  $Co$  характеризуються кращою термічною стабільністю при відпалювання до 750 К, ніж структури першої серії з відносно товстим шаром  $Co$ .

## 5.2 Магнітооптичні властивості спін-вентильних структур на основі плівок $Co$ і $Cu$ або $Fe$ і $Au$

На відміну від одношарових плівок [114, 115] у багатошарових плівкових системах на основі  $Co$  великий вплив на значення МОКЕ вносить анізотропія магнітооптичних та магнітних властивостей проміжних шарів твердих розчинів, що виражається у розмитті форми петель МОКЕ для тришарових плівкових систем на основі  $Co$  і  $Cu$  (рис. 5.7) [116] та структур псевдо спін-вентильного типу (рис. 5.8). Використання  $Cu$  як проміжного шару в плівковій системі призводить до різкого збільшення коерцитивної сили в порівнянні з одношаровими плівками  $Co$ . Термовідпалювання зразків в інтервалі 700 – 900 К призводить до збільшення розміру кристалітів, що в свою чергу викликає збільшення коерцитивної сили. Так в системі

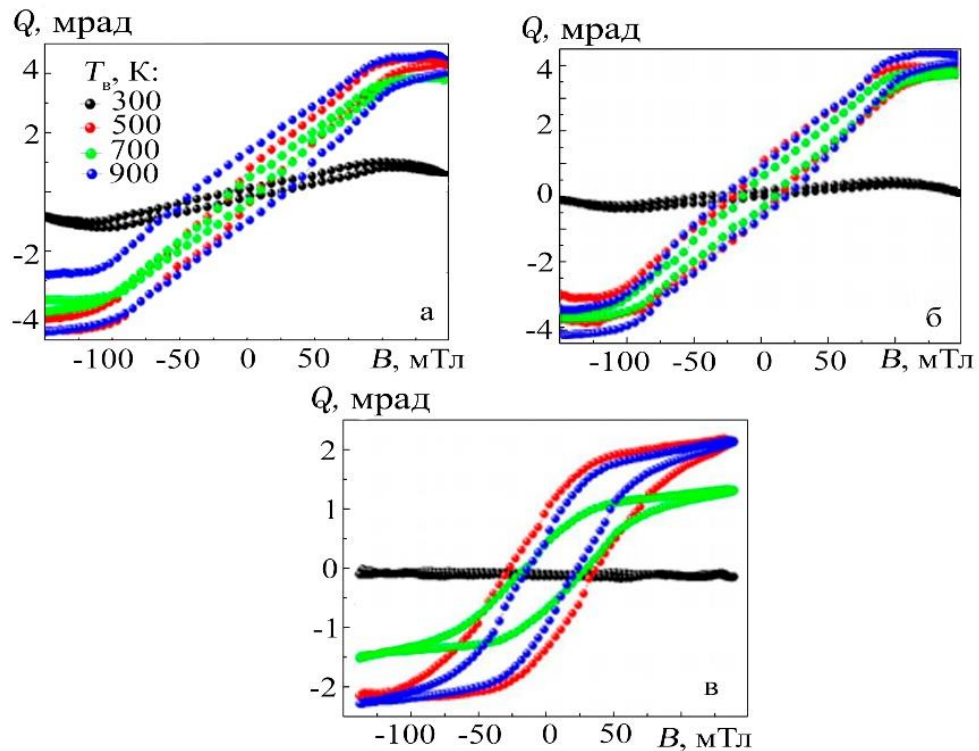


Рисунок 5.7 – МОКЕ залежності для плівкової системи  
 Co (5) / Cu (5) / Co (5) / П при різних температурах відпалення в трьох  
 геометріях вимірювання: поздовжній (а), поздовжній з поворотом зразка на  
 90 градусів у площині зразка (б) та перпендикулярній (в)

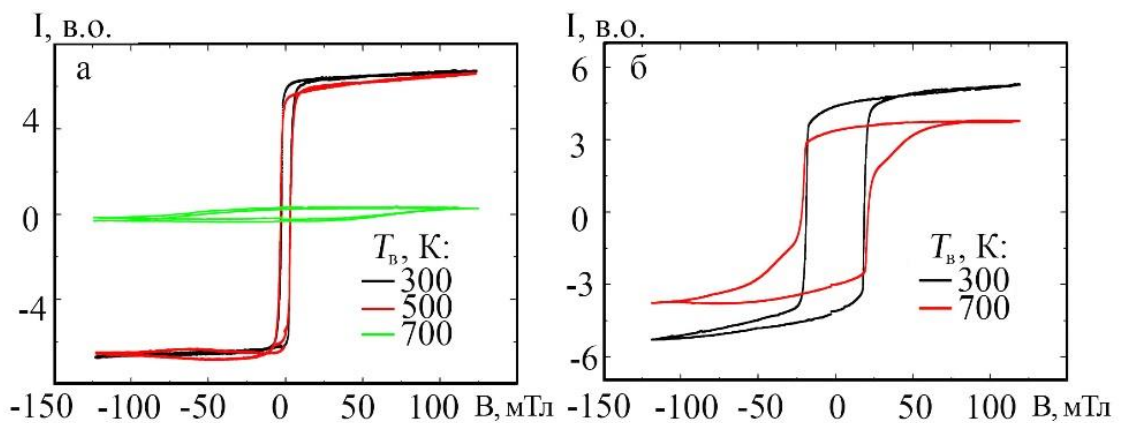


Рисунок 5.8 – МОКЕ для функціонального псевдо спін-вентилію  
 Au (5) / Co (3) / Cu (6) / Co (20) / Cr (3) / П коли нижній шар Co отриманий при  
 температурі підложки  $T_{\text{п}} = 300$  (а)

Cu (35) / Co (10) / П в не відпаленому стані петля гістерезису має прямокутну форму, яка після відпалювання до 700 К втрачає свою форму, хоча не зникає повністю.

Подібну зміну можна пояснити частковою дифузією атомів Co в Cu, що порушує саму феромагнітну структуру магнітного шару, а також утворенням т. р. Cu (Co) по всьому об'ємі плівкової структури. Така зміна форми петлі гістерезису МОКЕ обумовлена товщиною магнітного шару Co, оскільки формування т. р. Cu (Co) дуже залежить від загальної атомної концентрації Co в плівковій системі [116]. На відміну від систем з відносно тонкими шарами, де спостерігається анізотропія, системи з відносно великими товщинами майже та 950 К (б) при різних температурах відпалювання ізотропні, що можна пояснити формуванням в них впорядкованої доменної структури. У випадку тришарової системи Co / Cu / Co / П процес утворення т. р. відбувається ще на стадії конденсації компонент, про що свідчить відсутність чіткої форми кривої МОКЕ на залежностях при 300 К (рис. 5.7).

Для плівкових систем на основі Co і Cu форма петлі гістерезису більш близька до одношарових плівок Co і суттєво не змінюється під час відпалювання до температур нижче 800 К, що теж підтверджує утворення т. р. вже в процесі конденсації і його збереження у вказаному інтервалі температур. У процесі термовідпалювання при температурах більше 1000 К в системі відбувається частковий розпад т. р. Cu (Co).

За результатами дослідження магнітооптичних властивостей багатошарових плівкових систем у вигляді псевдо спін-вентильних систем на основі Co і Cu встановлено, що запропонована нами методика відпалювання нижнього шару Co виявилась ефективною. Доказом цього може бути приведена залежність на рис. 5.8 для системи Au (5) / Co (3) / Cu (6) / Co (20) / Cr (3) / П (нижній шар Co(20) отриманий при  $T_{\text{п}} = 950$  К). У запропонованих псевдо спін-вентильних структурах залежність МОКЕ визначається нижнім «жорстким» шаром Co. Відпалювання системи

не призводить до суттєвих змін, так як процеси утворення т. р. вже пройшли при конденсації.

У випадку систем на основі Fe і Au були досліджені магнітооптичні властивості двошарових модельних плівкових систем Au / Fe / П з різною товщиною верхнього немагнітного і магнітного матеріалів і, відповідно, з різною загальною атомною концентрацією компонент в плівковій системі. На рис. 5.9 представлені залежності МОКЕ для систем Au (5) / Fe (x) / П з товщиною магнітного шару  $x = 5 \div 30$  нм. Із збільшенням товщини  $x$  загальна площа петлі залежності МОКЕ збільшується. Вона має характерну прямокутну форму за винятком випадку товщини 5 нм, коли плівка Fe не має суцільності. Прямокутна форма МОКЕ характерна для феромагнітного стану суцільної плівки з доменною структурою. При відпалювання систем до 700 К спостерігається збільшення коерцитивності, що пов'язано з процесами рекристалізації при термовідпалюванні з відповідним збільшенням середнього розміру кристалітів, що, у свою чергу, змінює доменну структуру усього шару. На рис. 5.9 в, г наведені залежності МОКЕ для двошарових систем Au (20) / Fe (x) / П з більш товстим шаром Au при різних температурах відпалювання. Різниця у формі між кривими для  $x = 5$  нм наглядно демонструє вплив процесів утворення т. р. на магнітні властивості всієї плівкової системи. Так форма залежності МОКЕ у випадку системи Au (20) / Fe (5) / П після термовідпалювання набуває більш виражену прямокутну форму, ніж у випадку системи При переході до тришарових систем псевдо спін-вентильного типу, коли два магнітних шари розділені немагнітним, теж спостерігаються характерні ознаки утворення т. р. в процесі термовідпалювання в залежності від загальної атомної концентрації у зразках. На рис. 5.10 представлені залежності МОКЕ для тришарових плівкових систем Fe (10) / Au (5) / Fe (x) / П, де  $x$  приймає значення 15 і 30 нм.

Слід відмітити, що у випадку більш товстої товщини нижній шару Fe залежності МОКЕ мають більш прямокутну форму петлі, що, насамперед,



пов'язано з тим, що магнітні властивості всієї системи у даному випадку залежать від нижнього жорсткого шару Fe. При більш тонких нижніхмагнітних шарах в системі помітна зміна форми залежності кута Керра та проявляються максимуми для величин поля насичення та коерцитивної сили. Це пов'язано з процесами утворення т.р. в процесі термовідпалювання до  $T_b = 700$  К. Але зміни ці не значні, оскільки товщина проміжного шару невелика і магнітні шари залишаються суцільними. При узагальненні результатів дослідження магнітооптичних властивостей плівкових систем на основі Au і Fe доцільно враховувати залежність магнітних характеристик систем як

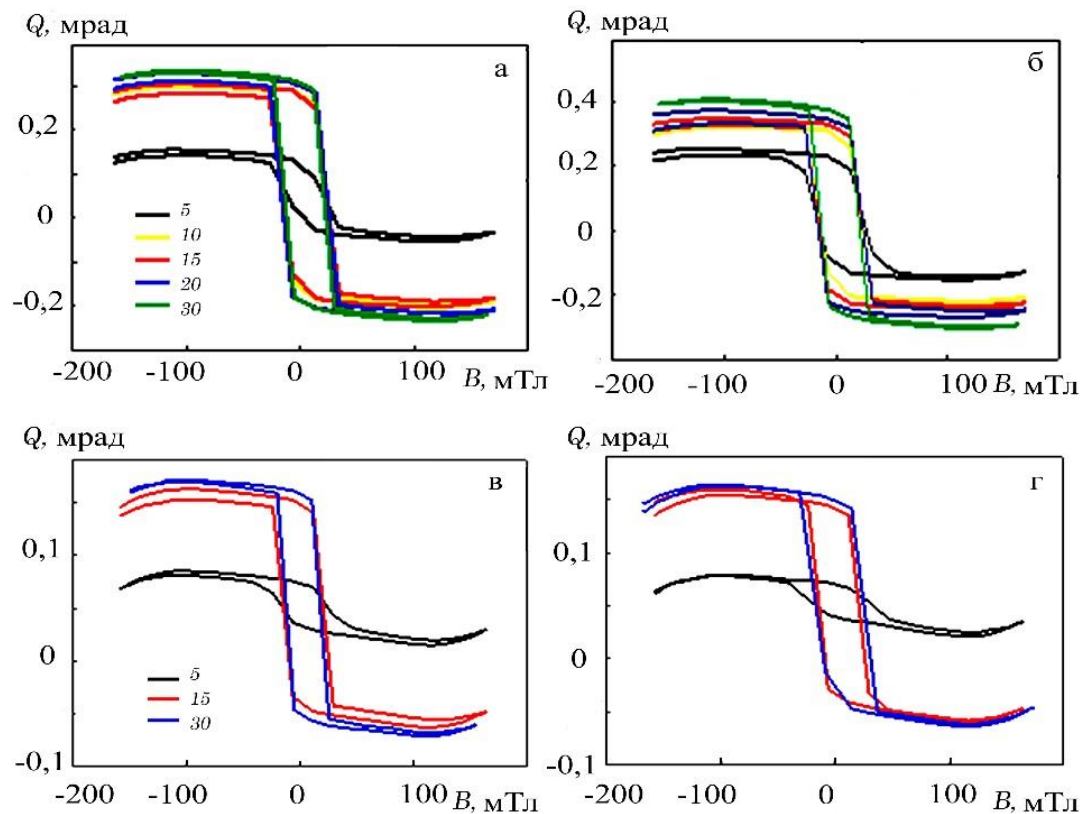


Рисунок 5.9 – Залежність МОКЕ в плівкових системах Au (5) / Fe ( $x$ ) / П (а, б) та Au (20) / Fe ( $x$ ) / П (в, г), де  $x = 5, 10, 15, 20, 30$  нм при температурі відпалювання 300 К (а, в) та 700 К (б, в)

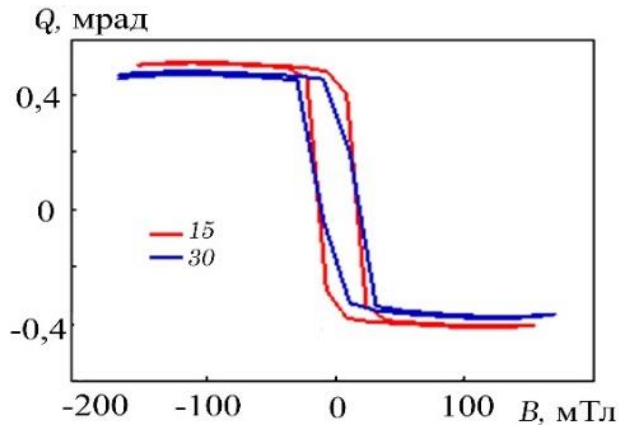


Рисунок 5.10 – Залежність МОКЕ для плівкової системи  
Fe (10) / Au (5) / Fe (x) / П, де  $x = 15, 30$  нм

коерцитивність  $B_c$ , поле насичення  $B_s$  та зміни кута Керра  $Q_t$  від концентрації магнітної компоненти в системі. Для цих величин виявилось характерним значення концентрації  $c_{Fe} \approx 60$  ат.%. Термовідпалювання зразків привело до збільшення значень кутів Керра та зменшення значення поля насичення, у той час коли значення коерцитивності зразків не змінилося. Таким чином можна стверджувати, що результати дослідження магнітооптичних властивостей підтверджують висновок про утворення т. р. Au (Fe) в процесі термовідпалювання плівкових систем на основі Au і Fe.

### 5.3 Вплив температурної обробки на магнітооптичні властивості упорядкованих масивів наночастинок

Досліджувані масиви магнітних НЧ  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  та  $CoFe_2O_4$  характеризуються середнім діаметром порядку 10 нм. За таких розмірів та при кімнатній температурі вони проявляють суперпарамагнітні властивості. Внаслідок цього при дослідженні магнітооптичних властивостей у сформованих масивах НЧ без термообробки спостерігалась відсутність МОКЕ сигналу. Подібна поведінка зберігається також при подальшій термообробці масивів НЧ при 600 та 900 К. Отримані результати добре корелюють із проведеними дослідженнями термообробки масивів НЧ де їх

середні розміри майже не змінні при відпалі до зазначених температур. Суттєва зміна характеру кривої гістерезису МОКЕ спостерігається у результаті укрупнення НЧ після термообробки при 1100 К. Така поведінка також добре корелює із проведеними структурними дослідженнями, які вказують на формування магнітних частинок із підвищеним вмістом магнітної компоненти в оксидній оболонці.

На рис. 5.11 приведені криві гістерезису отримані методом МОКЕ для невідпалених та відпалених при 1100 К масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (в). Із приведеного на рис. 4.20 є порівняння можна зробити висновок про утворення висококоерцитивних шарів у випадку використання двокомпонентних магнітних НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  із величиною коерцитивної сили 100 мТ та 80 мТ, відповідно. З іншого боку, однокомпонентні НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  мають помітно нижче значення коерцитивної сили порядку 10 мТ. Крива петлі гістерезису для НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  після відпалу при 1100 К має несиметричний характер.

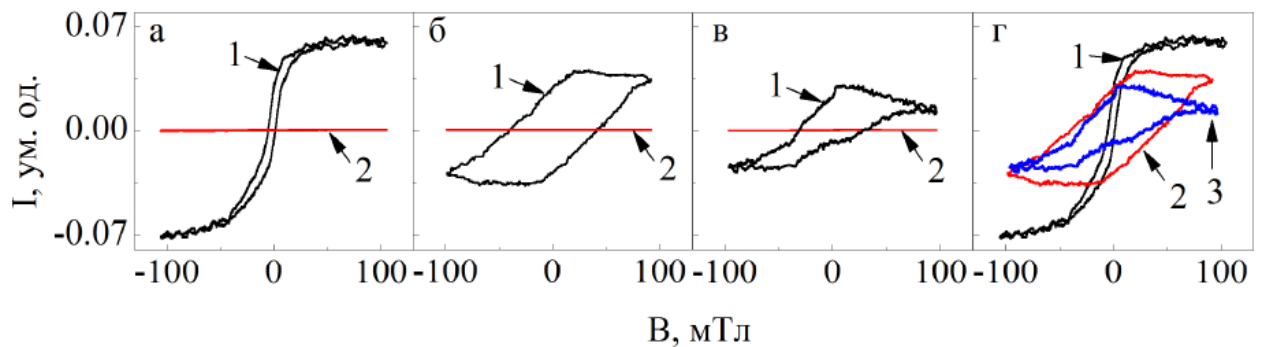


Рисунок 5.11 – МОКЕ для масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (б) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (в) до (2) та після (1) термообробки при 1100 К. Узагальнені залежності для упорядкованих масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (2) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (3) після відпалу при 1100 К (г)

Це підтверджує утворення частинок із різними фазами та більш вираженою анізотропією форми. Слід зазначити, що НЧ цього типу перед проведенням термообробки мали більш широкий розподіл за розмірами та

більш виражену анізотропію форми. У свою чергу НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характеризуються більш вузьким розподілом за розмірами та переважно сферичною формою. Цим типам НЧ притаманні симметричні криві гістерезису. Більш того, значно вищі значення коерцитивної сили після відпалу при 1100 К для двокомпонентних НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  на відміну від  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  є наслідком утворення деякого відсотку частинок сплавів із підвищеними значеннями величини коерцитивної сили.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблена методика формування плівкових нанорозмірних систем спін-кляпанного типу на основі Co і Cu та Fe і Ag або Au шляхом почергового нанесення шарів методом термічного вакуумної конденсації з використанням додаткових функціональних шарів у вигляді мультишарів  $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$  та  $[\text{Fe}/\text{Au}]_n$  (з кількістю повторів  $n = 4 - 14$ ) та одношарових упорядкованих масивів феромагнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .
2. Проведені дослідження структурно-фазового стану запропонованих приладових систем спін-кляпанного типу. Було показано, що:
  - в інтервалі температур відпалювання  $T_b = 300-550$  К досягається відносна стабільність структури та фазового складу плівкових нанорозмірних систем спін-кляпанного типу на основі Co і Cu та Fe і Ag або Au ;
  - в інтервалі температур  $600 < T_b < 900$  К активізуються дифузійні процеси і, як наслідок, процеси утворення неупорядкованих твердих розчинів заміщення (т. р.)  $\text{Au}(\text{Co})$  або  $\text{Ag}(\text{Co})$  та  $\text{Au}(\text{Fe})$  з кубічною решіткою.
3. Зійснено розробку методики формування упорядкованих масивів наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та наноструктурованих мультишарів на їх основі, яка базується на почерговому нанесенні шарів наноматеріалів із використанням методик Ленгмюра-Блоджетт та спін-коатингу. У результаті було встановлено:
  - використання розчинів із високою концентрацією НЧ  $C_{\text{НЧ}} = 50-100$  мкг/мл при низьких швидкостях обертання приводить до формування мережових наноструктур, їх дефрагментація спостерігається із зниженням концентрації НЧ у розчинах;
  - підвищення швидкості обертання приводить до зменшення розмірів кластерів із НЧ, а при концентраціях нижче 5 мкг/мл збільшуються лише

відстані між ними;

- для упорядкованих масивів НЧ сформованих методом Ленгмюра-Блоджетт величина контактного кута складає порядку  $90^{\circ}$ - $100^{\circ}$ . Його незначна зміна для кількості моношарів НЧ у діапазоні від  $1^{\circ}$  до  $4^{\circ}$  свідчить про високу суцільність сформованих шарів.

4. У результаті експериментального дослідження дифузійних процесів методом вторинно-іонної мас-спектрометрії в плівкових дво- та тришарових системах на основі Co, Fe та Cu із ефективною товщиною шарів  $d_{\text{Co, Fe}}=30\text{--}40$  нм та  $d_{\text{Cu}}=10\text{--}20$  нм було встановлено, що зразки мають незначну область взаємної дифузії шарів (до 20 нм) обумовлену конденсаційно-стимульованою дифузією та дифузією по межах зерен. У результаті проведених розрахунків були визначені значення коефіцієнтів дифузії в плівкових системах на основі Co, Fe і Cu, які лежать в межах  $10^{-18}\text{--}10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с. Показано, що ці значення значно більші, ніж значення коефіцієнта об'ємної дифузії для масивних зразків відповідних систем.
5. Проведені дослідження магніторезистивних властивостей спін-вентельних систем різних типів показали наступне:
  - оптимальна товщина немагнітного прошарку між магнітними функціональними шарами у спін-вентильних наносистемах на основі плівок Co і Cu та Fe (FeNi) і Au або Ag становить 6–9 нм.
  - тришарові структури спін-клапанного типу Co/Cu(Ag)/Fe(FeNi)/П з відносно товстим шаром Co (більше 20 нм) характеризуються найкращою температурною стабільністю магнітних характеристик до 600 К. Подальший процес термовідпалювання призводить до погіршення магнітних характеристик зразків не залежно від товщини шару Co, що є результатом взаємної дифузії атомів на інтерфейсах Fe(FeNi)/Ag і Co/Ag та формування твердих розчинів;
  - температурна стабільність магнітних характеристик при відпалюванні до 750 К характерна для структур  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}(25)/\text{Ag}(d_{\text{Ag}})/\text{Co}(35)/\text{П}$ , величина магнітоопору яких залежать від товщини немагнітного шару Ag.

Показано, що збільшення  $d_{Ag}$  до 23 нм призводить до зменшення сили міжшарової взаємодії між шарами  $Fe_{20}Ni_{80}$  і Co;

- магніторезистивні властивості функціональних шарів спін-вентильних структур на основі магнітних наночастинок наночастинок  $Fe_2O_3$  або  $Fe_3O_4$  в провідній матриці Ag залежить від концентрації наночастинок, товщини провідної матриці та режиму їх температурної обробки. Встановлено, що відпал провідної матриці Ag за температури 600 К приводить до збільшення магнітоопору в 2-3 рази, а зі збільшенням товщини провідної матриці Ag від 5 до 20 магнітоопір знижується від 12 до 2 %;

- значення лінійного інтервалу в залежності магнітоопору функціональних шарів упорядкованих масивів наночастинок  $Fe_3O_4$  і  $CoFe_2O_4$  у провідній матриці Ag при температурі  $T_B = 600$  К у циклах розмагнічення-намагнічення залежить від типу наночастинок з максимальним значенням магнітного поля 450 мТ для  $Fe_3O_4$  та 700 мТ для  $CoFe_2O_4$ . Найменший гістерезис (0,3 %) в магніторезистивних властивостях мають структури на основі однокомпонентних наночастинок  $Fe_3O_4$ .

6. Плівкову систему спін-клапанного типу  $Co(5)/Cu(d)/Co(20)/P$  можна модифікувати використовуючи замість одного з магнітних шарів Co мультишар  $[Co/Cu]_n$ . У залежності від температури відпалювання модифікація призводить до підвищення значення величини МО до 0,3-0,5 %, підвищує швидкість перемикання з одного магнітного стану в інший, хоча зменшує магнітну чутливість до значень  $S_B = (0,1-0,2) \times 10^{-2} \% / \text{мТл}$ . Результати дослідження структурно-фазового складу цієї плівкової системи вказують на утворення в них твердих розчинів атомів Co в матриці шару Cu, на межах поділу між шарами, з чим пов'язана нестабільність їх магніторезистивних властивостей при різних температурах відпалювання.
7. Дослідження магнітооптичних властивостей показало, що магнітні характеристики псевдо спін-вентельних структур з відносно товстим шаром Co характеризуються достатньо високою стабільністю при

термовідпалювання до 600 К, в той час як структури з відносно товстим шаром Fe – тільки при відпалюванні до 450 К. Високотемпературне відпалювання призводить до зростання величини коерцитивної сили та поля насичення для всіх досліджуваних структур, що пов'язано з формуванням на інтерфейсах Fe/Ag та Co/Ag неупорядкованих твердих розчинів.

8. Польові залежності магнітного гістрезісу псевдо спін-вентельних систем на основі Ru, Co та Ag характеризуються достатньо високою температурною стабільністю магнітних характеристик при відпалюванні в температурному інтервалі 300-750 К, що дає перспективу їх використання як чутливих елементів електронних і сенсорних приладів.



**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Hirohata A., Takanashi K. Future perspectives for spintronic devices // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. - V. 19, № 47. – P. 193001-7.
2. Bakonyi I., Peter L. Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems // Progr. Mater. Sc. – 2010. - № 55. – P.107–245.
3. Чешко І.В., Костенко М.В., Гребинаха В.І., Логвинов А.М., Проценко С.І. Формування приладових наноструктур спін-клапанного типу на основі Co і Cu // Ж. Нано Електрон. Фіз. – 2016. – Т.8, №3, С.03041.
4. Шкурдода Ю.О., Черноус А.М., Лобода В.Б., Кравченко В.О., Дехтярук Л.В. Structure and magnetoresistive properties of three-layer film systems based on permalloy and copper // J. Nano Electron. Phys. - 2016. - V.8, №2. - P. 02056.
5. Пазуха І.М., Шабельник Ю.М., Козак І.М., Полек Т.І., Шабельник Т.М., Колоскова О.А., Проценко С.І. FMR study of the film systems based on magnetic and noble metals // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. - 2016. - V.5, №1, P. 01NTF17.
6. Lohvynov A.M., Kostenko M.V., Cheshko I.V., Protsenko S.I. Structural-phase state and the electrical properties of thin films Ru // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2016. - V. 5, N 1. – P.01001-1 – 01001-3.
7. Cheshko I.V., Odnodvoretz L.V., Protsenko I.Yu., Shumakova M.O. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (review). II. Film materials based on Co and Ag or Au // Ж. Нано Електрон. Фіз. – 2016. – Т.8, №4, ч.1.- С.04028.
8. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В., Проценко С.І., Шумакова М.О. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic metals // Probl. Atom. Sc. Technol. – 2016. – №1(101). – P.121.

9. Dieny B., Szeles V.S., Gurney B.A., Parkin S.S.P., Wilhoit D.R., Roche K.P., Metin S., Peterson D.T. and Nadim S. Spin-valve effect in soft ferromagnetic sandwiches // *J. Mag. Magn. Mater.* – 1991. – V. 93 – P. 101-104.
10. Rijks Th. G. S. M., de Jonge W. J. M., Folkerts W., Kools J. C. S., Coehoorn R. Magnetoresistance in Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu/Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> spin valves with low coercivity and ultrahigh sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. - V. 65, I. 7. – p. 1063.
11. J. Nvagues, I.K. Schuller, Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. V. 192. – P. 203.
12. Slonczewski J.C. Current-driven excitation of magnetic multilayers // *J. Magn. Magnet. Mater.* – 1996. – V. 159, I. 1–2. – 3. L1–L7.
13. Kravets V.G. Correlation between the magnetoresistance, IR magnetorefectance, and spin-dependent characteristics of multilayer magnetic films // *Phys. Res. Inter.* – 2012. – P. 1 – 8.
14. Le Gall S., Cucchiara J., Gottwald M., Berthelot C. et al. State diagram of nanopillar spin valves with perpendicular magnetic anisotropy // *Phys. Rev. B.* -2012. - № 86. – P. 014419-16.
15. Qiong W., Wei H., Hao-Liang L., Yi-fan L., Jian-Wang C., Chenga Z.-H. Magnetization reversal asymmetry in [Co/Pt]/CoFe/IrMn multilayers with enhanced perpendicular exchange bias // *J. Appl. Phys.* – 2013. - V. 113. – P. 033901.
16. Lenssen, K-M. H., Kools, J. C. S., De Veirman, A. E. M. MBE-grown spin valves // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – V. 63. – P. 159.
17. W. F. Egelhoff, Jr., T. Ha, R. D. K. Misra, Y. Kadmon, J. Nir, C. J. Powell, M. D. Stiles, R. D. McMichael, C.-L. Lin, J. M. Sievertsen, J. H. Judy, K. Takano, A. E. Berkowitz, T. C. Anthony, and J. A. Brug // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V.78. – P. 273.
18. Tsymbal E.Y. Perspectives of Giant Magnetoresistance / E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, H. Ehrenreich // *Solid State Physics.* – 2001. – V. 56. – P. 113-

- 237.
19. Структура та гігантський магніторезистивний ефект у тришарових плівках FeNi/Cu/Co / А. Г. Басов, С. І. Воробйов, Ю. О. Шкурдода, Л. В. Дехтярук // ЖНЕФ. – 2010. – Т. 2, № 3. – С. 78-86.
  20. Magnetoresistance and magnetization studies through a Cu interlayer in spin valves of NiFe/Cu/NiFe/FeMn / L. C. C. M. Nagaminea, G. M. B. Castroa, J. Gesheva // J. Magn. Mag. Mat. – 2008. – V. 320, № 14 – P. 16–18.
  21. [Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu/Co/Cu] spin-valve multilayers electrodeposited on NiFe buffer layers / Y. Jiang, S. Yao, W. Zhang // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 3210-3216.
  22. 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.
  23. Derjaguin B.V. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes / B.V. Derjaguin, Landau L. // Prog. Surf. Sci. – 1993. – V.43, №1-4. – P.30 – 59.
  24. Zhao S.-Y. Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and their surface modification by surfactant adsorption / Shi-Yong Zhao, Don Keun Lee, Chang Woo Kim // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – V.27, №2. – P.237 – 242.
  25. Dozier D. Synthesis of Iron Oxide nanoparticles with biological coatings / David Dozier, Soubantika Palchoudhury, Yuping Bao // JOSHUA. – 2010. – V.7. – P.16 – 18.
  26. 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.
  27. Magnetic Iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.] // Chem. Rev. – 2008. – V.108, №6. – P.2064 – 2110.

28. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // *Nanoscal. Res. Lett.* – 2012. – V. 7. – p. 144 – 153.
29. Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.563. – P.6 – 11.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices / S. Sun, C. B. Murray, Dieter Weller // *Science.* – 2000. – V.287, №5460. – P. 1989 – 1992.
36. Nanocomposite Co/SiO<sub>2</sub> soft magnetic materials / Y.D. Zhan, S.H. Wang, D.T. Xiao // *IEEE Trans. Magn.* – 2001. – V.37, №4. – P.2275 – 2277.
37. Magnetic domain percolation of Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> granular films / S. Asakura, S. Ishio, A. Okada, H. Saito // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V.240, №1-3. – P.485 – 487.

38. Xiao J.Q. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems / John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, C. L. Chien // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V.68, №25. – P.3749 – 3752.
39. Camley R.E. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling / R. E. Camley, J. Barnas // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V.63, №6. – P.664 – 667.
40. Levy P.M. Electrical conductivity of magnetic multilayered structures / Peter M. Levy, Shufeng Zhang, Albert Fert // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V.65, №13. – P.1643 – 1646.
41. Roughness and giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices / Eric E. Fullerton, David M. Kelly, J. Guimpel // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V.68, №6. – P.859 – 862.
42. Wang J.Q. Investigation of giant magnetoresistance in concentrated and nanostructured alloys / J.Wang, P. Xiong, G. Xiao // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V.47, №13. – P.8341 – 8344.
43. Giant magnetoresistance in magnetic granular alloys / Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue, S. Maekawa // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V.49, №18. – P.12831 – 12834.
44. High-frequency magnetic properties in metal–nonmetal granular films / S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, T. Masumoto // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V.79, №8. – P.5130 – 5135.
45. High resistive nanocrystalline Fe-M-O (M=Hf, Zr, rare-earth metals) soft magnetic films for high-frequency applications / Y. Hayakawa, A. Makino, H. Fujimori, A. Inoue // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V.81, №8. – P.3747 – 3752.
46. Co-Zr-O nano-granular thin films with improved high frequency soft magnetic properties / Ohnuma S., Lee H.J., Kobayashi N. // *IEEE Trans. on Magn.* – 2001. – V.37, №4. – P.2251 – 2254.
47. Singh A.P. Conducting Multiphase Magnetic Nanocomposites for Microwave Shielding Application / A. Singh, M. Mishra, S.K. Dhawan: editors J. Estevez // Chapter in book “Nanomagnetism”. – 2014. – P.246 – 277.

48. Granitzer P. Physical properties of semiconducting/magnetic nanocomposites / P. Granitzer, R. Klemens // *Front. Mater.* – 2015. – V.2, №4. – 8pp.
49. Liu X.-M. Magnetic properties of Ni ferrite nanocrystals dispersed in the silica matrix by sol–gel technique / X. Liu, S. Fu, C. Huang // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.281, №2-3. – P.234 – 239.
50. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V.61, №21. – P.2472 – 2475.
51. Parkin S.S.P. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers / S. S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V.66, №16. – P.2152 – 2155.
52. Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe/Cu multilayers / F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V.44, №10. – P.5355 – 5357.
53. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers / W. P. Pratt, Jr., S.-F. Lee // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V.66, №23. – P.3060 – 3063.
54. High-frequency response and voltage noise in magnetic nanocomposites / N.A. Buznikov, I.T. Iakubov, A.L. Rachmanov, K.I. Kugel, A.O. Sboyshakov: editor F. Kusmartsev // Chapter in book “Condensed Matter Theories”. – 2014. – V.24. – P.284 – 301.
55. Klabunde K.J. *Nanoscale Materials in Chemistry* / K. J. Klabunde, R. M. Richards. – New York: Wiley, 2001. – 169 p.
56. Kirschvink J.L. *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism* / J. L. Kirschvink, D. S. Jones, B. J. MacFadden. – New York: Springer Science and Business Media, 2013. – V.5. – 704 p.
57. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film / V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, S.N. Polyakov // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.569. – P.58 – 61.

58. Long G.J. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry / G.J Long, F. Grandjean. – New York: Springer Science and Business Media, 1984. – V.1. – 644 p.
59. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method / Lijun Zhao, Hongjie Zhang, Yan Xing // J. Solid State Chem. – 2008. – V.181, №2. – P.245 – 252.
60. Dc and high frequency magnetic properties of nanopatterned  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  arrays fabricated using sol-gel precursors / Goutam Sheet, Alexandra R. Cunliffe, Erik J. Offerman // J. Appl. Phys. – 2010. – V.107, №10. – P.104309–1 –104309–6.
61. Blocking Temperature – [http://www.science20.com/mei/blog/blocking\\_temperature](http://www.science20.com/mei/blog/blocking_temperature)
62. Magnetic properties of ordered and disordered spinel-phase ferrimagnets / Matthew A. Willard, Yuichiro Nakamura, David E. Laughlin // J. Am. Ceram. Soc. –1999. – V.82, №12. – P.3342 – 3346.
63. Nejati K.Y. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method / Y. Nejati, R. Zabihi // Chemistry Central. – 2012. – V.6. – P.23 – 27.
64. Synthesis and magnetic properties of Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route/ K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanai // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – V.308, №2. – P.289 – 295.
65. Hsu J.-H. Anomalous positive magnetoresistance in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ –Ag composite films / J. Hsu, S. Chen, C. Chang // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. –V.242-245, №2. – P.479 – 481.
66. Magnetoresistive properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles embedded in a Cu matrix / S. A. Nepijko, H. J. Elmers, G. Schönhense, M. H. Demydenko, S. I. Protsenko, D. M. Kostyuk // Appl. Phys. A. – 2013. – V.112, №2. – P.463 – 467.
67. J. Kimling, R. B. Wilson, K. Rott, J. Kimling, G. Reiss, D. G. Cahill. Spin-dependent thermal transport perpendicular to the planes of Co/Cu multilayers // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91. – p. 144405.
68. Проценко І.Ю., Чешко І.В. Утворення твердих розчинів в плівкових

- системах на основі Co, Cu, Ag та Au // *Металлофіз. новейшие технол.* – 2009.- Т.31, №7. – С. 921 – 930.
69. Aaltonen T., Alen P., Ritala M., Leskela M., Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer // *Chem. Vap. Deposition.* - 2003. – V. 9, № 1. – p. 45.
70. Yeo S., Choi S.-H., Park J.-Y., Kim S.-H. Atomic layer deposition of ruthenium (Ru) thin films using ethylbenzen-cyclohexadiene Ru(0) as a seed layer for copper metallization // *Thin Solid Films.* – 2013. - V. 546. – p. 2.
71. Vasilyev V., Mogilnikov K.P., Song Y.W. Properties of thermally annealed ruthenium thin films grown on seed layers in low temperature selective deposition region // *Current Applied Physics*, 2009, V. 9, - p. e148-e151.
72. Borelectric heating elements – <http://www.tectra.de/heater.htm>.
73. 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.
74. Application note 9. Imaging the structure of thin films: Brewster angle microscopy – <http://www.biolinscientific.com/>
75. Sahu N. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review / Niranjana Sahu, B Parija, S Panigrahi // *Indian J. Phys.* – 2009. – V.83, №4. – P.493 – 502.
76. Srivastava J. K. Electrical conductivity of silicon dioxide thermally grown on silicon / J. K. Srivastava, M. Prasad, J. B. Wagner Jr. // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V.132, №4. – P.955 – 963.
77. Rao D.V.S. TEM specimen preparation techniques / D.V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, C.J. Humphreys // *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education.* – 2010. – P.1232 – 1244.
78. Dimension Edge Atomic Force Microscope System – [http://www.bruker-axs.com/dimension\\_edge\\_atomic\\_force\\_microscope.html](http://www.bruker-axs.com/dimension_edge_atomic_force_microscope.html).
79. Zlenko V.A. Determination of the nanoparticle sizes using AFM images and simulation of their magneto-optical properties / V.A. Zlenko, M.H. Demydenko, S.I. Protsenko // *J. Nano- Elec. Phys.* – 2013. – V.5, №3. – P.03055–1 – 03055–7.



80. Scanning Electron Microscopy – [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html).
81. Черепин В.Т. Ионный микронзондовый анализ/ Черепин В.Т. – К.: Наукова думка, 1992. – 334 с.
82. Фазовий склад та магнітні властивості плівкових систем на основі Fe (Co) та Gd (Dy) / S. I. Vorobiov, I. V. Cheshko, A. M. Chornous, H. Shirzadfar, O. V. Shutylieva // J. Nano- Electron. Phys. – V.6, N2. – 2014. – P. 02022.
83. Grunberg P. Layered magnetic structures in research and application // Acta Mater. – 2000. – V.48, №1. – P.239 – 251.
84. L. J. van der Paw A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Repts. – 1958. – V.13, №1. – P.1 – 9.
85. Костюк Д.Н. Программно-аппаратный комплекс для исследования магниторезистивных свойств в сменной геометрии поля / Д.Н.Костюк, М.Г.Демиденко, С.И.Проценко// Сборник трудов конференции [«Образовательные, научные и инженерные приложения в LabVIEW и National Instruments»], (Москва, 8-9 декабря 2011 г.). – Москва: РУДН, 2011. – С.493-495.
86. Архітектура шаблону програмування та його основні принципи використання – <http://expressionflow.com/2007/10/01/labview-queued-state-machine-architecture/>.
87. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications / Sun Sheng-Nan, Wei Chao , Zhu Zan-Zan [et. al.] // Chin. Phys. B. – 2014. – V.23, №3. – P.037503–1 – 037503–19.
88. Heppes A. Some densest two-size disc packings in the plane / Aladar Heppes // Discrete Comput. Geom. – 2003. – V.30, №2. – P.241 – 262.
89. Lane J.M.D. Assembly of responsive-shape coated nanoparticles at water surfaces / J. Matthew D. Lane, Gary S. Grest // Nanoscale. – 2014. – V.6, №10. – P.5132 – 5137.
90. Вонсовский С.В. Магнетизм / Вонсовский С.В. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.

91. Структура и магнитные свойства отожженных пленок Co/Cu/Co / Л.А. Чеботкевич, Ю.Д. Воробьев, И.Н. Буркова // ФММ. – 2000. – Т. 89, № 3. – С. 56 – 61.
92. Interlayer exchange coupling and magnetic reversal in Co/Pt multilayers / L. Lei, L. Yafeng, L. Zhongyuan // J. Magn. Magn. Mater. – 2013 – V. 325. – P. 117 – 121.
93. Tsymbal E.Y. Perspectives of Giant Magnetoresistance / E.Y. Tsymbal, D.G. Pettifor // Solid State Physics (New York: Academic Press). – 2001. – V. 56. – P. 113 – 237.
94. Магниторезистивные и магнитные свойства мультислойных структур Co/Cu с переменным числом бислоев / С.Т. Рощенко, А.Г. Равлик, И.Г. Шипкова // ФММ. – 2000. – Т. 90, № 3. – С. 58 – 64.
95. Dieny B. Giant magnetoresistance in spin-valve multilayers / B. Dieny // J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – V. 136, № 3. – P. 355 – 359.
96. Magnetoresistance, magnetization and FMR study of Fe/Ag/Co multilayer film / C. Birlikseven, C Toparli, H.Z. Durusoy // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V. 192, № 2 – P. 258 – 262.
97. Самардак А.С. Поведение магнитных и магниторезистивных свойств нанокристаллических Co/Cu/Co пленок при ступенчатом отжиге / А.С. Самардак, Л.А. Чеботкевич // ФММ. – 2006. – Т. 101, № 1. – С. 1 – 6.
98. Giant magnetoresistance in Fe and Co based spin valve structures / M. Guth, G. Schmerber, A. Dinia // Physics Letters A. – 2001. – V. 279, № 3. – P. 255 – 260.
99. Core-shell structured nanowire spin valves / Keith T. Chan, C. Doran, E. G. Shipton, E. E. Fullerton // IEEE Trans. Magn. – 2010. – V.46, №6. – P.2209 – 2211.
100. Robust giant magnetoresistance sensors / К.-М.Н. Lenssen, D.J. Adelerhof, H.J. Gassen // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – V.85, №1-3. – P.1 – 8.
101. Федченко О.В. Вплив матеріалу підкладки на магніторезистивні та магнітооптичні властивості плівкової системи Co/Fe / О.В. Федченко, А.І.

- Салтикова, С.І. Проценко // Ж. нано- электрон. физ. – 2012. – Т.4, №3. – С.03016-1 – 03016-6.
102. Magnetooptical properties of films on the basis of copper and cobalt in wide deformation range: proceedings of the conference «Nanomaterials: Application And Properties» (Alushta, 17-22 September, 2012) / Sumy State University. – Sumy: SSU publishing, 2012. – V.1, №3. – P. 03TF22-1 –03TF22-4
103. Tetsukawa H. Thermal stability and structure of acicular Fe–Co metal particles / H. Tetsukawa, M. Inoue, H. Kondo // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 269. – P. 423–428.
104. Structural and magnetic properties of evaporated Co/Si(100) and Co/glass thin films / A. Kharmouche, S.-M. Cherif, A. Bourzami [et al.] // J. Phys. D Appl. Phys. – 2004. – V. 37, № 18. – P. 2583.
105. GMR effect across the transition from multilayer to granular structure / F. Spizzo, E. Angeli, D. Bisero [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – V. 242. – P. 473–475.
106. Лобода В.Б. Магнитосопротивление трёхслойных плёнок Ni(Fe)/Cu(Ag)/Co / В.Б. Лобода, Ю.А. Шкурдода, В.А. Кравченко // Вісник СумДУ, Серія «Фізика, математика, механіка». – 2007. – № 2. – С. 67–73.
107. Лобода В.Б. Магнитосопротивление трёхслойных плёнок Co/Cu/Co в температурном интервале 150–700 К / В.Б. Лобода, Ю.А. Шкурдода, С.Н. Пирогова // Вісник СумДУ, Серія «Фізика, математика, механіка». – 2004. – № 10. – С. 212–218.
108. Дехтярук Л.В. Эффект гігантського магнетоопору в магнетних сандвічах / Л.В. Дехтярук //Металлофиз. новейшие технол. – 2008. – Т.30, №2. – С.219-234.
109. Cheshko I.V. Formation of metastable solid solutions in film systems based on / I.Yu. Protsenko // Metallofiz. Noveishye.Technol. – 2009. – V. 31. – P. 963.

110. Cheshko I.V. / I.M. Pazukha, S.I. Protsenko, D.V. Shapko, Yu.M. Shabelnyk // Proceedings of the International conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2013. – V. 2. – P. 01NTF40.
111. Tunyogi A. Asymmetric interfaces in Fe/Ag and Ag/Fe bilayers prepared by molecular beam evaporation / F. Paszti, Z. Osvath, F. Tancziko, M. Major, E. Szilagyi // Nucl. Instr. Meth. B. – 2006. – V. 249. – P. 384.
112. Lytvynenko I.a.M. Structural-phase state, magnetoresistive and magnetic properties of permalloy films / I.a.M. Lytvynenko, I.M. Pazukha, O.V. Pylypenko, V.V. Bibyk // Metallofiz. Noveishie. Tekhnol. – 2015. – V. 37. – P. 1377.
113. David C. Investigations on the Magnetization Switching Dynamics in Spin Valve Multilayers Under Periodic Applied Magnetic Field // C. David, B. Arumugam, A. Rajamani // J. Supercond. Nov. Magn. – V.27, N 6. – 2014. – P. 1561-1566.
114. Magnetic anisotropies of ultrathin Co(001) films on Cu(001) / P. Krams, F. Lauks, R. L. Stamps et al. // Physical Review Letters. – 1992. – V. 69. P. 3674(5).
115. Magnetic properties of Cobalt thin films deposited on soft organic layers / I. Bergentia, A. Riminuccia, E. Arisia et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 316, № 2. – P. e987-e989.
116. Магніторезистивні та магнітооптичні властивості плівкових систем із можливим спін-залежним розсіюванням електронів / І. Ю. Проценко, Л. В. Одноворець, Д. М. Кондрахова та ін. // Успехи фізики металлов. – 2013. – Т. 14. – С. 229-255.