

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ПЕТРЕНКО РУСЛАН МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 621.793.8; 316.8

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ШАРУВАТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ  
НАНОЧАСТИНОК ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Спеціальність 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Р.М. Петренко

Наукові керівники:

Пазуха Ірина Михайлівна,  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент

Шкурдода Юрій Олексійович  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

Суми – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Петренко Р. М.** Електрофізичні і магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі металевих наночастинок та діелектричних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. – Сумський державний університет, Суми, 2023.

Дисертаційна робота присвячена встановленню загальних закономірностей впливу товщини феромагнітних та діелектричних шарів шаруватих структур, сформованих на основі Fe та SiO<sub>x</sub>, на їх електропровідність та магніторезистивні властивості за умов термообробки.

У відповідності до поставлених задач проведення комплексних досліджень структурно-фазового стану та електро- і магніторезистивних властивостей шаруватих структур, сформованих на основі Fe та SiO<sub>x</sub>, були застосовані наступні методи отримання та дослідження зразків: пошарової електронно-променевої конденсації у вакуумі; кварцового резонатора для прицевийного вимірювання та контролю товщини досліджуваних зразків у процесі їх формування; енергодисперсійного аналізу для визначення елементного та концентраційного складу шаруватих структур; електронографії та просвічуючої електронної мікроскопії; високоточної резистометрії із використанням автоматизованих систем управління експериментом для дослідження електропровідності та магнітоопору в двох геометріях вимірювання (поздовжньої та поперечній). Додатковий аналіз магнітних властивостей досліджуваних шаруватих структур був проведений методом SQUID-магнітометрії в інтервалі температур 10 – 300 К.

Застосовуючи описану в роботі методику були сформовані шаруваті структури  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}(d_{\text{SiO}_x})]_n/\text{П}$ , де товщина магнітних шарів  $d_{\text{Fe}}$  змінювалася в діапазоні від 4 до 10 нм, а товщина прошарків діелектрику  $d_{\text{SiO}_x}$  від 2 до 6 нм, кількість повторів бішару  $n = 5$ .

Для комплексного аналізу шаруватих систем  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  були проведені додаткові дослідження фазового складу, кристалічної структури та електропровідності одношарових плівок Fe з товщиною  $d \leq 20$  нм, отриманих за ідентичних умов, що і шаруваті структури. Показано, що зменшення ефективної товщини зразків до  $d \leq 10$  нм спричиняє зміни у кристалічній структурі зразків. Плівки мають нанорозмірну структуру з середнім розміром кристалітів, що не перевищує 5 нм. При цьому між наночастинками формуються діелектричні канали, що свідчить про те, що зразки є структурно несучільними. Також показано, що незалежно від товщини досліджуваних зразків тонких плівок Fe, на електроннограмах фіксується додаткова лінія  $d_{111} = 0,246$  нм, що належить оксидній фазі FeO.

З'ясовано, що фазовий склад шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за товщини феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 6 - 10$  нм відповідає ОЦК-Fe з параметром ґратки  $a = 0,285$  нм, що відповідає табличним даним для масивного матеріалу і не змінюється у процесі термообробки при температурі 800 К. У той же час на електроннограмі свіжесконденсованих зразків  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  при  $d_{\text{Fe}} = 4 - 5$  нм спостерігаються лише розмиті дифракційні максимуми, що вказують на те, що частинки Fe мають нанорозмірний характер. При цьому як у випадку систем з максимальною товщиною  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, так і у випадку систем з мінімальною  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм товщиною феромагнітних шарів, діелектрична компонента перебуває у аморфному стані. Отже, ідентифікувати лінії, що відповідають діелектричній компоненті  $\text{SiO}_x$ , неможливо. Після відпалювання таких зразків при температурі 800 К фіксується двофазний склад, що відповідає ОЦК-Fe + ГЦК-FeO.

Аналіз кристалічної структури свідчить про те, що зменшення ефективної товщини шару Fe з 10 до 4 нм спричиняє перехід у структурі зразків від шаруватої з середнім розміром феромагнітної компоненти  $L = 10 - 15$  нм до гранульованої, що складеться із наночастинок із середнім розміром 3 - 4 нм, розділених діелектричними каналами шириною до 2 нм.

Показано, що в процесі високотемпературного відпалювання до 800 К для шаруватих системи  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  характерним є зростання середнього розміру феромагнітних наночастинок більше ніж у два рази ( $L_{\text{сер}} = 25,6$  нм). В той же час на мікрознімках кристалічної структури для шаруватої системи  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}(5)]_5/\text{П}$  можна виділити дві групи наночастинок: із середнім розміром  $L_{1\text{сер}} = 6,7$  нм, що відповідають фазі ОЦК-Fe, розділених діелектричними каналами шириною 2 – 3 нм, та із середнім розміром  $L_2 = 20 – 30$  нм, що відповідають оксидній фазі ГЦК-FeO.

Встановлені закономірності впливу зміни товщини феромагнітних та діелектричних шарів шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$ , на їх електропровідність. Показано, що металічний режим провідності для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  з товщинами феромагнітних  $d_{\text{Fe}} = 5 – 10$  нм та діелектричних  $d_{\text{SiO}_x} = 2$  нм шарів реалізується в інтервалі температур  $T = 290 – 700$  К. На залежностях питомого опору від температури спостерігаються ділянки з характерними особливостями. На першій з них реалізується електрон-магنونна взаємодія (відповідає температурному інтервалу  $T_1 = 290$  К –  $\theta_2$ ). На другій ділянці реалізується високотемпературна електрон-фононна взаємодія (відповідає температурному інтервалу  $T_2 = \theta_2 – 700$  К). Встановлено, що величина питомого опору є розмірно залежною від ефективної товщини шарів Fe.

Діелектричний режим провідності реалізується при ефективних товщинами  $d_{\text{Fe}} < 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5 – 6$  нм для свіжосконденсованих та відпалених при температурах 400, 500, 600, 700 К шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  в інтервалі температур  $T = 290–700$  К. Збільшення ефективної товщини шарів Fe до 5 нм спричиняє зменшення величини термічного коефіцієнту опору, яка залишаючись від'ємною, зменшується за абсолютною величиною, наближаючись до нуля. Характерний для металів хід температурної залежності питомого опору, що також характеризується додатною величиною ТКО, спостерігався для систем з ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} > 6$  нм незалежно від товщини  $d_{\text{SiO}_x}$ . При збільшенні

температури відпалювання  $T_B$  до 800 К, лише для систем  $[\text{Fe}(3)/\text{SiO}(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  було зафіксовано від'ємний знак термічного коефіцієнту опору.

Показано, що характер магніторезистивного ефекту невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  є анізотропним. Максимальна амплітуда анізотропного магнітоопору (до 0,1 %) була отримана для зразків  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(1)]_5/\text{П}$ . Перехід до ізотропного характеру польових залежностей магнітоопору відбувається після відпалювання за 400 К шаруватих структур з  $d_{\text{Fe}} = 4 - 6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм. Величина ізотропного МО залежить від розмір феромагнітних наночастинок  $L_{\text{сер}}$  та ширини діелектричного бар'єру між ними  $w$ . Максимальні значення МО були отримані відповідно при  $L_{\text{сер}} = 3 - 5$  нм та  $w = 1 - 2$  нм. У той же час для острівцевих плівок Fe ізотропний МО (становить 1%) спостерігається у свіжесконденсованих зразках при  $d_{\text{Fe}} = 6$  нм та відпалених до 550 К. Максимальні значення МО у даному випадку були отримані для зразків з середнім розміром острівців  $L_{\text{сер}} = 5$  нм та шириною діелектричного бар'єру між сусідніми острівцями  $w = 1 - 2$  нм, що корелює з даними для шаруватих структур.

Додаткові дослідження магнітних властивостей показали, що для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  з ефективною товщиною шарів Fe 2 – 5 нм магнітний гістерезис спостерігався тільки після зниження температури вимірювання до 10 К. Природа цього гістерезису пов'язана з блокуванням суперпарамагнітних частинок при низьких температурах. За результатами дослідження температурних залежностей намагніченості отриманих при вимірюванні в процесі охолодження у магнітному полі індукцією 100 мТл та без магнітного поля для шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$  можна стверджувати про відсутність атомів Fe в діелектричній матриці та дуже дрібних частинок феромагнітного матеріалу.

**Ключові слова:** шаруваті структури, феромагнітний метал, діелектрична матриця, пошарова конденсація, електропровідність, термічний коефіцієнт опору, магнітоопір, тунелювання, суперпарамагнітний стан.

## SUMMARY

**Petrenko R.M.** Electrophysical and magnetoresistive properties of discontinuous multilayer structures based on metal nanoparticles and insulator matrix. Manuscript.

Ph. D. thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, specialty 105 – “Applied Physics and Nanomaterials”. – Sumy State University, Sumy, 2021.

The Ph. D. thesis is devoted to the establishing the general trends of the influence of the thickness of ferromagnetic and insulator layers of discontinuous multilayer structures based on Fe and SiO on their electrical conductivity and magnetoresistive properties under the conditions of heat treatment.

In accordance with the task of complex studies of the crystal structure, phase state, electrical and magnetoresistive properties of discontinuous multilayer structures based on Fe and SiO, the following methods were used layer-by-layer electron beam condensation in vacuum; quartz resonator for precession measurement and thickness control of the samples under study during their formation; energy dispersion analysis to determine the elemental and concentration composition of discontinuous multilayer structures; electronography and transmission electron microscopy; high-precision resistometry using automated experimental control systems to study electrical conductivity and magnetoresistance in two measurement geometries (longitudinal and transverse). An additional analysis of the magnetic properties of the studied structures was carried out by the method of SQUID magnetometry at room temperature ( $T_{\text{meas}} = 300$  K) and after cooling to 10 K.

It is shown that using the method described in the work, discontinuous multilayer structures  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_n/\Pi$ , where the thickness of magnetic layers  $d_{\text{Fe}}$  ranges from 4 to 10 nm, and the thickness of insulator layers  $d_{\text{SiO}}$  from 2 to 6 nm, the number of bilayers  $n = 5$ .

For a comprehensive analysis of the  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{S}$  discontinuous multilayer systems, additional studies were carried out on the phase composition,

crystal structure and electrical conductivity of single layer Fe films with a thickness of  $d \leq 20$  nm obtained under identical conditions to the multilayer structures were conducted. It is shown that the reducing of the effective thickness of the samples to  $d \leq 10$  nm causes changes in the crystal structure of the samples. The films have a nanoscale structure with an average size of crystallites that does not exceeding 5 nm. At the same time, insulator channels are formed between the nanoparticles, which indicating that the samples are structurally discontinuous. It is also shown that regardless of the thickness of the studied Fe thin films, an additional line  $d_{111} = 0,246$  nm belonging to the FeO oxide phase is fixed in the electronograms.

It was found that the phase state of the discontinuous multilayer structures  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{S}$  with the thickness of the ferromagnetic layers  $d_{\text{Fe}} = 6-10$  nm corresponds to bcc-Fe with the lattice parameter  $a = 0,285$  nm, which corresponds to the table data for massive material and does not change during heat treatment at a temperature of 800 K. At the same time, only blurred diffraction maxima are observed in the electronogram of as-deposited  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{S}$  samples at  $d_{\text{Fe}} = 4-5$  nm, indicating that the Fe particles are nanosized in nature. Moreover, in the case of systems with a maximum  $d_{\text{Fe}} = 10$  nm, and in the case of systems with a minimum  $d_{\text{Fe}} = 4$  nm thickness of ferromagnetic layers, the insulator component is in an amorphous state. Therefore, it is impossible to identify the lines corresponding to the insulator component of  $\text{SiO}_x$ . After annealing such samples at a temperature of 700 K, a two-phase composition corresponding to bcc-Fe + fcc-FeO is fixed.

The analysis of the crystal structure shows that the reduction of the effective thickness of the Fe layer from 10 to 4 nm causes a transition in the structure of the samples from a layered ferromagnetic component with an average size of  $L = 10-15$  nm to a granular one consisting of nanoparticles with an average size of 3-4 nm, separated by insulator channels up to 2 nm wide.

It is shown that in the process of high-temperature annealing up to 800 K for the layered  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{S}$  system, the average size of ferromagnetic

nanoparticles increases by more than two times ( $L_{av} = 25.6$  nm). At the same time, in the micrographs of the crystal structure for the  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{S}$  layered system, two groups of nanoparticles can be distinguished: with an average size of  $L_{1av} = 6.7$  nm, corresponding to the bcc-Fe phase, separated dielectric channels with a width of 2-3 nm and an average size of  $L_{2av} = 20\text{-}30$  nm, which correspond to the fcc-FeO oxide phase.

The general trends have been established regarding the influence of changes in the thickness of ferromagnetic and insulator layers of discontinuous multilayer structures based on Fe and  $\text{SiO}_x$  on their electrical conductivity. It is shown that for layered structures of  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  with  $d_{\text{Fe}} = 5\text{-}10$  nm and  $d_{\text{SiO}_x} = 2$  nm, the metallic mode of conductivity is realized in the temperature range of 290–700 K. The temperature dependences of the resistivity show characteristic areas where the electron-magnon (interval 290 K –  $\theta_2$ ) and high-temperature electron-phonon (interval  $\theta_2$  – 700 K) interactions. The magnitude of the resistivity depends on the effective thickness of Fe layers, which is related to dimensional effects in film materials.

For as-deposited and annealed at temperatures of 400, 500, 600, 700 K  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  discontinuous multilayer structures with effective thicknesses of  $d_{\text{Fe}} < 5$  nm and  $d_{\text{SiO}_x} = 5\text{-}6$  nm, the insulator mode of conductivity is realized in the temperature range of 290–700 K. When increasing with an effective thickness of Fe layers up to 5 nm, the value of TKR (remaining negative) decreases in absolute value, approaching zero. When the effective thickness of the Fe layers is more than 6 nm, regardless of the thickness of the dielectric layers, only the course of the  $\rho(T)$  curve with a positive TKO value, characteristic of metals, is observed. After annealing at a temperature of 800 K, the negative sign of TKO is preserved only for films with an effective thickness of Fe layers up to 3 nm.

It was demonstrated that the nature of the magnetoresistive effect for the discontinuous multilayer structures  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  is anisotropic for all investigated samples after deposition. The maximum magnitude of the anisotropic magnetoresistance of 0.1 % was observed for  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(1)]_5/\text{S}$  system. The transition to the isotropic nature of field dependences of magnetoresistance occurs



after annealing of the discontinuous multilayer structures with  $d_{\text{Fe}} = 4\text{--}6$  nm and  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  nm up to 400 K. The magnitude of the isotropic MR depends on the size of the ferromagnetic nanoparticles  $L_{\text{av}}$  and the width of the dielectric barrier between them  $w$ . The maximum MR values were obtained, respectively, at  $L_{\text{av}} = 3\text{--}5$  nm and  $w = 1\text{--}2$  nm. At the same time, for Fe discontinuous films, isotropic MR of 1% is observed for as-deposited samples with  $d_{\text{Fe}} = 6$  nm and annealed to 550 K with  $d_{\text{Fe}} = 3\text{--}5$  nm. The maximum MR values in this case were obtained for samples with the average size of the islands  $L_{\text{av}} = 5$  nm and the width of the dielectric barrier between adjacent islands  $w = 1\text{--}2$  nm, which correlates with the data for layered structures.

Additional studies of magnetic properties showed that for discontinuous multilayer structures  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  with an effective thickness of Fe layers of 2-5 nm, magnetic hysteresis was observed only after lowering the measurement temperature to 10 K. The nature of this hysteresis is related to the blocking of superparamagnetic particles at low temperatures. According to the results of the study of the temperature dependences of the magnetization obtained during the measurement under cooling in a magnetic field by induction of 100 mT and without a magnetic field for discontinuous multilayer structures  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{P}$ , it can be asserted that there are no Fe atoms in the dielectric matrix and very small particles of ferromagnetic material.

**Keywords:** discontinuous structures, ferromagnetic metal, insulator matrix, layer-by-layer condensation, electrical conductivity, temperature coefficient of resistance, magnetoresistance, tunneling.

### **Список публікацій за темою дисертації**

#### **Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати**

1. Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O., **Petrenko R.M.**, Lohvynov A.M., Pylypenko O.V. Peculiarities of magnetoresistance of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2021. Vol. 33. P. 1119-1124.

2. Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O., **Petrenko R.M.**, Lohvynov A.M., Pylypenko O.V. Size and heat treatment effects in the electrical conduction of the  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers // *Physica B: Condensed Mater.* 2021. Vol. 618. P. 413171.

3. Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Shkurdoda Yu.O., Lohvynov A.M., Shchotkin V.V., Dolgov-Gordiichuk S.R., Dekhtyaruk L.V. Electrical conductance and magnetoresistive properties of layered structures based on Fe and SiO // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2021. Vol. 19, No 1. P. 35-43.

4. Shkurdoda Y.O., Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Chornous A.M., Dekhtyaruk L.V. Structure and magnetoresistive properties of three-layer thin films of spin-valve type // *Current Applied Physics.* 2020. Vol. 20. P. 788-793.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

5. Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Shkurdoda Y.O., Lohvynov A.M., Pylypenko O.O., Shchotkin V.V., Dolgov-Gordiichuk S.R., Dekhtyaruk L.V. Magnetoresistive Properties of Layered Structures Based on Fe and SiO // *Proceedings of IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020).* 2020. Vol. 1. P. 01NMM07.

6. **Петренко Р.М.**, Логвинов А.М., Пилипенко О.В., Жаботинський В.І., Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі FeNi та SiO // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2023».* Суми: Сумський державний університет, Суми, 2023. С. 41.

7. Загорулько А.Ю., **Петренко Р.М.**, Логвинов А.М., Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Структурно-фазовий стан шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2022».* Суми: Сумський державний університет, Суми, 2022. С. 35.

8. **Petrenko R.M.**, Panchoshnyi O.O., Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O. Heat treatment effect on magnetic parameters of Fe/SiO discontinuous multilayers

// Book of proceedings of the 18th International conference on electronics and applied physics. Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 41.

9. Пінчук А.С., **Петренко Р.М.**, Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Розмірні та температурні ефекти в електропровідності шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2021». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. С. 58.

10. Неледва А.О., **Петренко Р.М.**, Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Особливості магнітоопору шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2021». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. С. 59.

11. **Петренко Р.М.**, Доценко В.С., Шкурдода Ю.О., Пазуха І.М. Електропровідність шаруватих структур на основі Fe та SiO // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. С. 56.

12. **Петренко Р.М.**, Пінчук А.С., Шкурдода Ю.О., Пазуха І.М. Магніторезистивні властивості шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. С. 57.

13. **Petrenko R.M.**, Dolgov-Gordiichuk S.R., Shkurdoda Y.O., Pazukha I.M. Magnetoresistive properties of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  multilayer systems // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020). Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. P. 41.

14. **Petrenko R.M.**, Romas' O.V., Pazukha I.M., Shkurdoda Y.O. Electrical conductivity of multilayer structures based on Fe and SiO // Матеріали міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2020». Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2020. С. С15.

## ЗМІСТ

<b>СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>14</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>15</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ФАЗОВИЙ СКЛАД, МАГНІТНІ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) .....</b>	<b>21</b>
1.1 Фазовий склад та кристалічна структура композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів .....	21
1.2 Магніторезистивні властивості композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів .....	27
1.3 Магнітні властивості композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів.....	33
Висновки до розділу 1 .....	41
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>42</b>
2.1. Формування плівкових шаруватих структур на основі феромагнітного металу та діелектрику.....	43
2.2. Дослідження фазового складу і кристалічної структури .....	46
2.2.1. Застосування методів електронографії та просвічуючої електронної мікроскопії .....	46
2.2.2 Метод енерго-дисперсійного аналізу (ЕДА) .....	49
2.3. Методика дослідження електропровідності та термічного коефіцієнту опору .....	53
2.4 Методика проведення досліджень магніторезистивних та магнітних властивостей .....	55
2.4.1 Магніторезистивний ефект .....	56
2.4.2 Магнітні властивості.....	58
Висновки до розділу 2 .....	60

<b>РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРО- ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe ТА SiO<sub>x</sub>.....</b>	<b>61</b>
3.1 Електропровідність та структурно-фазовий стан структурно- суцільних та острівцевих плівок Fe .....	61
3.2 Структурно-фазовий стан шаруватих структур [Fe/SiO <sub>x</sub> ] <sub>n</sub> .....	69
3.3 Електропровідність шаруватих структур [Fe/SiO <sub>x</sub> ] <sub>n</sub> .....	76
3.4 Обговорення результатів .....	86
Висновки до розділу 3 .....	91
<b>РОЗДІЛ 4. МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe ТА SiO .....</b>	<b>93</b>
4.1 Польові залежності магнітоопору шаруватих структур на основі Fe та SiO <sub>x</sub> та одношарових структурно-несуцільних плівок Fe .....	94
4.2 Вплив температури відпалювання на магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі Fe та SiO <sub>x</sub> та одношарових структурно-несуцільних плівок Fe.....	101
4.3 Магнітні параметри шаруватих структур .....	105
4.4 Обговорення результатів .....	110
Висновки до розділу 4 .....	112
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>114</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>115</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>131</b>

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$a, a_0$  – параметр кристалічної ґратки плівки і масивних зразків;

$d_{hkl}$  – міжплощинна відстань;

$hkl$  – індекси Міллера;

$d$  – товщина зразка;

П – підкладка;

$T_{\text{п}}, T_{\text{в}}, T_{\text{вим}}$  – температури підкладки, відпалювання, вимірювання;

$d_{\text{Fe}}, d_{\text{SiO}}$  – товщина феромагнітного та діелектричного шарів відповідно;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

ЕДА – енерго-дисперсійний аналіз;

$R$  – опір;

$\rho$  – питомий опір;

ТКО ( $\beta$ ) – термічний коефіцієнт опору;

$H$  – напруженість магнітного поля,

$B$  – індукція магнітного поля;

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

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

МО ( $\Delta R/R_0$ ) – магнітоопір;

ГМО – гігантський магнітоопір;

ТМО – тунельний магнітоопір;

$M/M_s$  – нормоване значення намагніченості зразку;

$M_s$  – намагніченість насичення.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасний етап розвитку технології приладів спінтроники та сенсорної техніки стимулює дослідників до пошуку нових рішень для проведення подальшої інтеграції, реалізації низького енергоспоживання та багатофункціональності. Це можна здійснити як за рахунок розробки нових матеріалів, так і шляхом використання концептуально нових підходів при розробці пристроїв. При цьому значний прикладний потенціал (в першу чергу з точки зору зберігання інформації) мають структури, що одночасно поєднують у собі магнітоопір, характерний для магнітних гетероструктур та резистивного перемикання, що реалізується у різних типах напівпровідних або діелектричних матеріалах. Для реалізації таких структур на перший план виходить вибір методики їх формування, оскільки саме методика може стати ключовим фактором, який буде визначати особливості структури нанорозмірних композитних матеріалів та впливати на їх фізичні властивості. Для оптимізації ж електричних і магнітних параметрів слід враховувати дані про концентраційні, розмірні та температурні ефекти в фізичних властивостях даних структур і застосовувати комплексний підхід при їх вивченні.

У випадку магніто-неоднорідних феромагнітних плівок, їх магніторезистивні властивості можуть значно різнитися через реалізацію різних механізмів магнітоопору. Дослідники встановили, що для таких структур характерним є явище тунельної спін-поляризованої провідності, яке призводить до тунельного магнітоопору. Проте на сьогоднішній день механізми, які призводять до цього ефекту, не повністю з'ясовані, і ймовірність виникнення цього явища значно залежить від співвідношення об'ємних часток компонентів, що утворюють композит. Додатково, важливим є вивчення електрофізичних властивостей композитних матеріалів, де феромагнітний метал поєднується з діелектриком, і ці властивості суттєво

відрізняються від характеристик масивних металевих зразків та однорідних плівок. Наприклад, спостерігається значне збільшення питомого електроопору в композитних матеріалах у порівнянні з однорідними плівками, а термічний коефіцієнт опору може бути від'ємним. Це свідчить про те, що електроопір відображає активований механізм електропровідності і виявляє експоненціальну залежність від температури. Крім того застосування методу пошарової конденсації при формуванні композитних матеріалів (за умови підбору компонент, для яких характерним є практично відсутнє перемішування) може дозволити оптимізувати розміри феромагнітних гранул, товщини діелектричних прошарків і отримати структури з мінімальною кількістю окремих атомів магнітних металів, занурених в діелектричну матрицю та мінімальними вкрапленнями діелектрика у металеві гранули, що гіпотетично може спричинити посилення ролі спін-залежного тунелювання електронів.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету в рамках держбюджетних тем: «Магніторезистивні та магнітооптичні властивості композиційних матеріалів з впровадженими наночастинками» (2019-2021 рр.) № 0119U100777; «Взаємозв'язок між магніторезистивними і магнітними властивостями та електронною структурою багатокомпонентних плівкових сплавів» (2020-2022 рр.) № 0120U102005. Дисертант брав участь у виконанні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень та під час підготовки проміжних і заключних звітів.

**Мета і завдання досліджень.** Мета дисертаційної роботи полягала у встановленні загальних закономірностей впливу товщини феромагнітних і діелектричних шарів та умов термообробки шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$ , на їх структурно-фазовий стан, електропровідність, магніторезистивні та магнітні властивості.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:



– розробка комп'ютеризованої системи контролю отримання плівкових композитних матеріалів, що мають шарувату структуру, шляхом використання методу пошарової конденсації окремих компонент із наступною термообробкою;

– становлення фазового і хімічного (стехіометрії) складу методами електронної дифракції, рентгенівського енергодисперсійного аналізу;

– вивчення механізмів провідності шаруватих структур, сформованих на основі феромагнітних і діелектричних матеріалів, шляхом отримання температурних та розмірних залежності питомого опору та термічного коефіцієнту опору;

– вивчення впливу товщини феромагнітних та діелектричних шарів та умов термообробки шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$ , на їх магніторезистивні та магнітні властивості.

**Об'єкт дослідження** – розмірні та температурні ефекти в електропровідності і магніторезистивних властивостях шаруватих структур.

**Предмет дослідження** – фазовий стан, кристалічна структура, електрофізичні (електропровідність та ТКО) та магніторезистивні властивості шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$  методами пошарової конденсації.

**Методи дослідження.** Шаруваті структури формувалися методом пошарової конденсації у вакуумі. Для дослідження структури та фазового складу були застосовані такі методи: електроннографія, просвічуюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз. Електропровідність та магніторезистивні властивості високоточної резистометрії із використанням автоматизованих систем керування експериментом та SQUID-магнітометрії за кімнатної температури та при охолодженні до 10 К.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Проведене в роботі комплексне дослідження кристалічної структури, фазового й елементного

складу, електро-, магніторезистивних та магнітних властивостей шаруватих плівкових систем на основі Fe і  $\text{SiO}_x$  дозволило одержати такі нові результати:

1. Установлено, що фазовий стан зразків  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  з  $d_{\text{Fe}} = 8-10$  нм відпалених при температурі 800 К відповідає ОЦК-Fe, з  $d_{\text{Fe}} = 3-5$  нм – ОЦК-Fe + ГЦК-FeO.

2. Уперше показано, що зменшення ефективної товщини шарів Fe у системі  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  від 10 до 4 нм спричиняє перехід структури від шаруватої з середнім розміром феромагнітної компоненти  $L = 10 - 15$  нм до гранульованої, що складеться із наночастинок із середнім розміром 3 – 4 нм.

3. Уперше на основі отриманих температурних залежностей електроопору для невідпалених та відпалених при температурах 400, 500, 600 і 700 К шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  встановлені інтервали товщин шарів Fe та  $\text{SiO}_x$  при яких реалізуються різні режими провідності.

4. Уперше встановлено, що для невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  в інтервалі товщин шарів  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 10$  нм спостерігається лише анізотропний характер польових залежностей. Перехід до ізотропного магнітоопору відбувається для зразків з  $d_{\text{Fe}} = 4-6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм після відпалювання за температури 400 К.

5. Уперше за результатами дослідження температурних залежностей намагніченості шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$  отриманих при вимірюванні в процесі охолодження у магнітному полі індукцією 100 мТл та без магнітного поля установлена відсутність атомів Fe та дуже дрібних частинок феромагнітного матеріалу в діелектричній матриці.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі експериментальні результати мають свою цінність як із фундаментальної, так і прикладної точки зору. У першому випадку мова йде про одержання великої кількості експериментальних результатів стосовно електро- і магніторезистивних властивостей для функціональних елементів сенсорів

на основі композиційних матеріалів, що мають шарувату структуру, у залежності від ефективної товщини магнітних і немагнітних шарів. Результати досліджень можуть стати методологічною основою для використання даного типу матеріалів як одного з функціональних шарів елементної бази наноелектроніки чи спінтроники, а також безпосередньо для створення надчутливих елементів сенсорів магнітного поля зі стабільним в часі робочими характеристиками.

**Особистий внесок здобувача** полягає у самостійному пошуку і аналізі літературних джерел, проведенні наукових досліджень. Автор особисто отримував зразки, проводив дослідження структурно-фазового стану, електрофізичних і магніторезистивних властивостей, обробку та інтерпретацію отриманих результатів. Постановку задач досліджень і узагальнення результатів зроблено разом із науковими керівниками: канд. фіз.-мат. наук, доц. Пазухою І.М. та д-ром фіз.-мат. наук, проф. Шкурдодою Ю.О. В обговоренні результатів досліджень брали участь д-р фіз.-мат. наук., проф. Дехтярук Л.В., д-р фіз.-мат. наук, проф. Чорноус А.М. та канд. фіз.-мат. наук Пилипенко О.В. Автором особисто підготовлено текст тез доповідей [102, 104-106, 124-128], а також окремі розділи статей [103, 123]. Основні наукові результати доповідались особисто автором на наукових семінарах і конференціях. Усі наукові положення і висновки, що винесені на захист, належать авторові дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: International Conference “Electronics and Applied Physics” (м. Київ, 2022 р.) International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020) (м. Київ, 2020 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих учених з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (м. Львів, 2020 р.); Науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка :: ФЕЕ» (м. Суми, 2021-2023 рр.).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковані у 14 працях з них 3 статті у закордонних виданнях, 1 стаття у фаховому виданні України і 1 стаття у матеріалах конференцій, які індексуються наукометричною базою даних Scopus та 9 наукових працях у матеріалах Міжнародних та Всеукраїнських конференцій.

**Структура і зміст роботи.** Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 138 найменувань на 15 сторінках. Дисертацію викладено на 132 сторінках, із них 106 сторінок основного тексту; робота містить 49 рисунків і 2 таблиці.

# РОЗДІЛ 1

## ФАЗОВИЙ СКЛАД, МАГНІТНІ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

### 1.1 Фазовий склад та кристалічна структура композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів

Для формування композитних матеріалів на основі феромагнітних металів (FM) та діелектриків (I), як правило, застосовуються два основних методи. Перший з них це одночасна конденсація на підкладку металевої та діелектричної компонент (FM+I). Для реалізації цього методу використовуються такі методи як: резистивне випарування, магнетронне чи іонно-променеве осадження [1], а також зол-гель метод й іонна імплантація [2, 3]. Альтернативним є метод пошарової конденсації, за якої формуються шаруваті структури  $[FM/I]_n$ . Особливість даної технології полягає у застосуванні методів пошарової конденсації для формування тонких та несучільних шарів феромагнітного та діелектричного матеріалів. На сьогоднішній день досліджено різні системи матеріалів, наприклад, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-SiO<sub>2</sub>, CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-MgO, Ni-SiO<sub>2</sub> тощо [4-9]. Інтенсивні дослідження подібних композитних матеріалів спрямовані на оптимізацію їх магнітних та магніторезистивних властивостей з метою подальшої розробки сучасних магнітних датчиків, магнітоелектронних логічних елементів та пристроїв спінтроники [10-12]. Для кращого розуміння та контролю електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових композитних матеріалів важливим є дослідження їх фазового складу та кристалічної структури на етапі конденсації та в процесі термообробки. При цьому важливим є аналіз фазового стану магнітної компоненти, оскільки це дозволяє робити коректний аналіз магнітних та магніторезистивних властивостей композитних матеріалів. Так, наприклад, при дослідженні

систем сформованих на основі Co, необхідно враховувати, що у наночастинках Co може стабілізуватися різний фазовий стан [13-15] на відміну від масивних зразків, в яких стабілізується низькотемпературна ГЦП-фаза, а поліморфний перехід ГЦП-Co  $\rightarrow$  ГЦК Co відбувається за температур 690 – 700 К [16]. Для таких систем, у даному випадку, визначальним фактором є розмір наночастинок. Так авторами робіт [13-15] було встановлено: у наночастинках з середнім розміром більшим за 40 нм стабілізується тільки ГЦП-фаза; у наночастинках середній розмір яких становить 20-40 нм одночасно можуть стабілізуватися дві фази ГЦП- і ГЦК-фази; а у випадку наночастинок, розмір яких не перевищує 20 нм, – тільки ГЦК-фаза. При цьому слід врахувати, що додавання діелектричної компоненти також може вплинути на співвідношення між розміром наночастинок та їх фазовим станом [17-19].

Зазначимо також, що фізичні властивості композитних плівок FM-I будуть залежати від розміру та форми наночастинок, відстані між ними та їх об'ємної частки. Отже, важливими проблемами при дослідження таких матеріалів є: зменшення розміру частинок для збільшення їх щільності; досягнення рівномірного розподілу частинок та створення заданої мікроструктури для контролю різних фізичних властивостей [20, 21].

На рисунку 1.1 наведено типові мікрознімки кристалічної структури для композитних матеріалів, сформованих на основі Co та SiO(SiO<sub>2</sub>), з використанням двох базових технологій: одночасного осадження (рис. 1.1а) та шляхом формування шаруватих структур (рис. 1.1б). Як видно з рисунку 1.1а, на якому наведено мікрознімок кристалічної структури, отриманий методом «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії від плівкового зразка загальною товщиною 30 нм отриманого методом одночасного термічного випарування Co та SiO (вміст кобальту 83,33 %) [22], плівковий зразок складається із наночастинок Co, розділених діелектричними каналами з SiO. Автори роботи [22] роблять висновок, що в процесі осадження відбувається сегрегації діелектричної компоненти SiO на поверхні

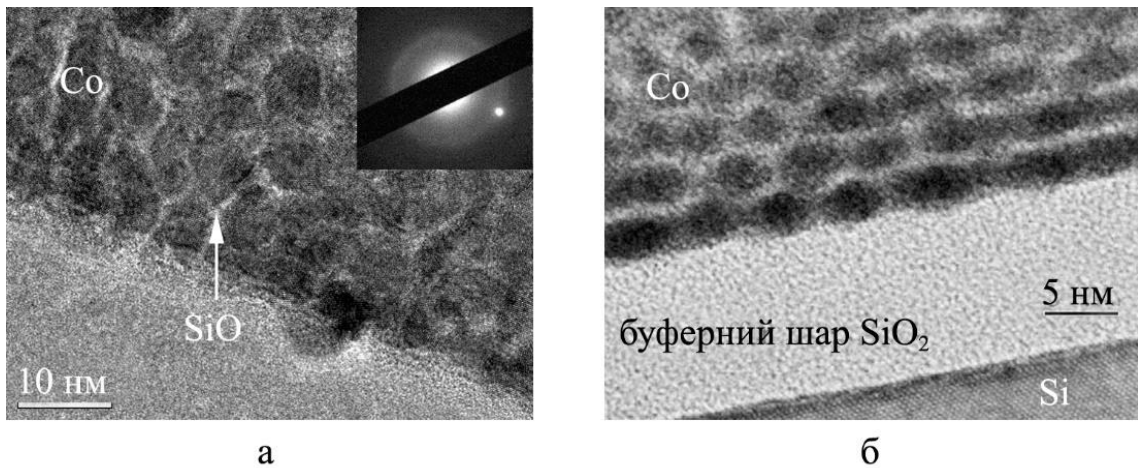


Рисунок 1.1 – Мікрознімки кристалічної структури композитних матеріалів після конденсації: плівкового зразка на основі Co та SiO<sub>2</sub> загальною товщиною 30 нм та вмістом кобальту 83,33 %) [22] (а) та шаруватой структури [Co(0,7)/SiO<sub>2</sub>(3)]<sub>10</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si (у дужках вказана товщина у нм) [23] (б). Мікрознімки отримані за допомогою методу «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії

ферромагнітних наночастинок Co. Причиною цього є різниця у поверхневих енергіях SiO<sub>2</sub> та Co. Середній розмір наночастинок магнітної компоненти складає 6 нм. За вибраної концентрації Co у 83,33 %, наночастинки є рівномірно розподіленими у матриці діелектрика.

У випадку шаруватой структури [Co(0,7)/SiO<sub>2</sub>(3)]<sub>10</sub>/SiO<sub>2</sub>(10)/Si (у дужках вказана товщина у нм) також відбувається ізоляція ферромагнітних кластерів у об'ємі діелектричної матриці. Однак у даному випадку формуванню нанорозмірних кластерів Co та їх тривимірному зростанню сприяє застосування попередньо осадженого на підкладку буферного шару SiO<sub>2</sub>, товщина якого становить 10 нм. Автори роботи [23] також зазначають, що даний механізм росту магнітного матеріалу на поверхні буферного діелектричного шару, виникає внаслідок того, що поверхневі енергії Co та SiO<sub>2</sub> є різними. При осадженні тонкого шару аморфного SiO<sub>2</sub> товщиною 3 нм на поверхню нанорозмірних кластерів Co відбувається їх ідеальне змочування. Як наслідок поверхневий шар діелектрику має форму хвилі. При осадженні наступного шару Co товщиною 0,7 нм, формування кластерів

магнітного матеріалу відбувається переважно на заглибленнях шорсткої поверхні діелектричного шару. У результаті такого періодичного нанесення шарів Со та аморфного  $\text{SiO}_2$  та самоорганізованого зростання магнітної компоненти, формується структура, що складається з феромагнітних кластерів із середнім розміром близько 3 нм, ізольованих у діелектричній матриці (рис. 1.1б [23]).

У роботі [9] було досліджено вплив термообробки в атмосфері  $\text{Ar-H}_2$  (5%) за температур 200 °С, 400 °С та 600 °С протягом 30 хв. на фазовий стан та структуру гранульованих тонкоплівкових матеріалів  $\text{Ni:SiO}_2$  у співвідношенні 1:1 товщиною 30 нм. На рисунку 1.2 проілюстровано зміни у кристалічній структурі зразків у процесі відпалювання. На вставках наведені гістограми розподілу наночастинок магнітної компоненти за розмірами. Також на вставці рисунку 1.2в наведений мікроснімок кристалічної структури зразка відпаленого до 600 °С, отриманий методом ПЕМ за великих збільшень. Аналіз мікроснімків показав, що зразки складаються з наночастинок  $\text{Ni}$  за формою близьких до сферичної, вбудованих у матрицю  $\text{SiO}_2$ . Середній розмір магнітних наночастинок становить близько 2,8 нм після осадження та зростає до 3,1 нм та 4,7 нм відповідно після відпалювання до 200 °С та 400 °С. Варто зазначити також, що після термообробки за 400 °С відбувається утворення деякої, хоч і незначної кількості, частинок із середнім розміром 10 – 28 нм (рис. 1.2в). Це відбувається внаслідок процесу коалесценції наночастинок у процесі відпалювання.

На рисунку 1.3 наведені дифракційні картини досліджуваних зразків, які дозволяють проаналізувати зміни у їх фазовому стані у процесі термообробки, а саме свідчать про те, що поруч з лініями ГЦК- $\text{Ni}$  на дифракційних картинах вже після відпалювання до 200 °С фіксується слабка лінія (220), що належить фазі ГЦК- $\text{NiO}$ . Отже відбуваються окислювальні процеси, які можуть вплинути на фізичні властивості зразків.

У роботі [24] композитний гранульований матеріал FM-I був формований на основі тришарового зразка  $\text{MgO}(2 \text{ нм})/\text{Fe}(t \text{ нм})/\text{MgO}(2 \text{ нм})/\text{П}$



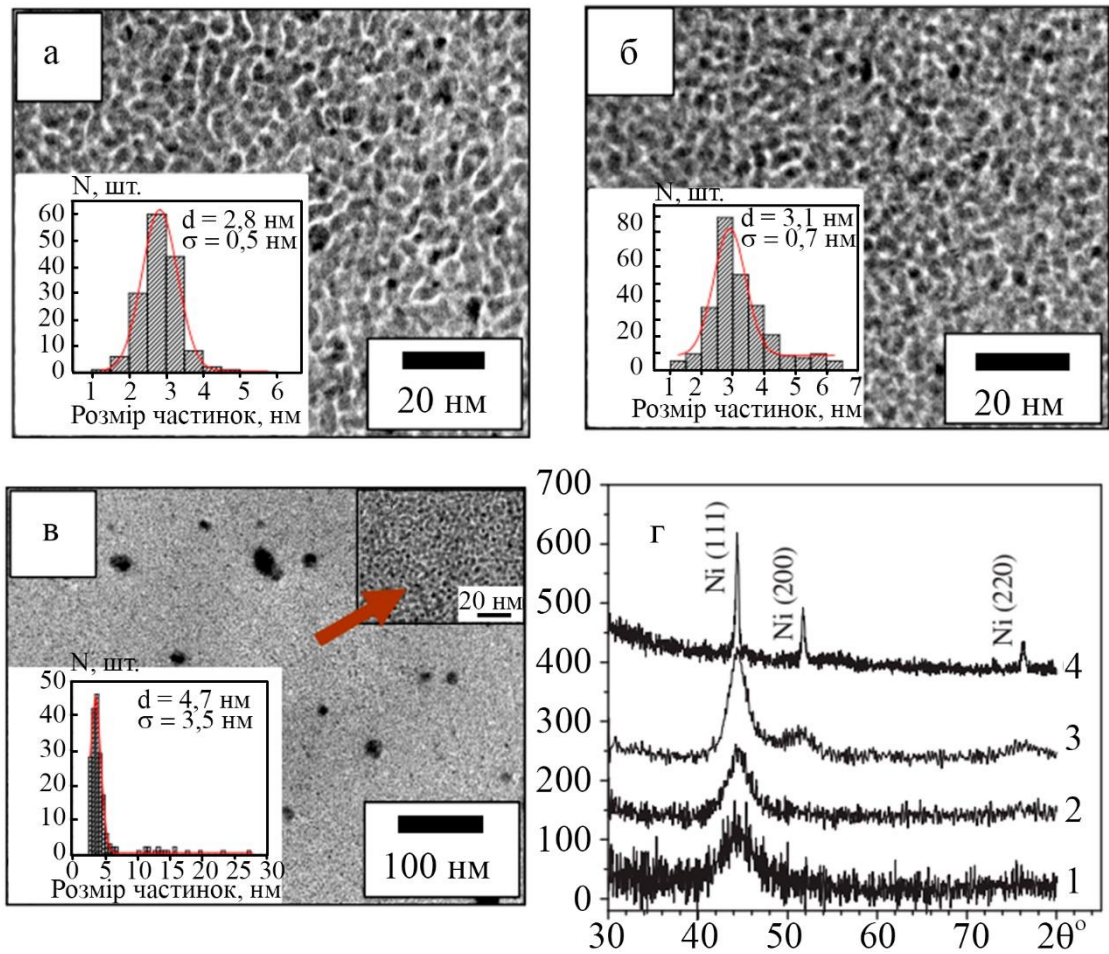


Рисунок 1.2 – Мікронімки кристалічної структури (а-в), гістограми розподілу наночастинок за розмірами (на вставках) та рентгенограми (г) від плівкового зразка на основі Ni та SiO<sub>2</sub> у співвідношенні 1:1 загальною товщиною 30 нм після отримання (а) (1) та термовідпалювання за температур 200 (б) (2), 400 (в) (3) та 600 °C (4) [9]

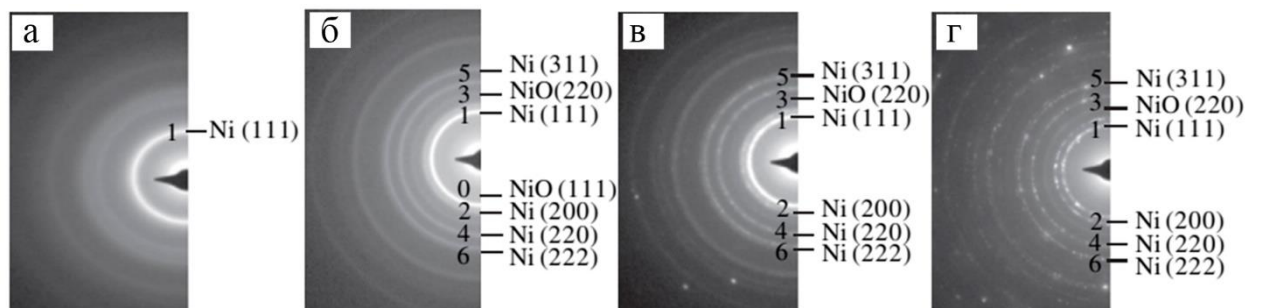


Рисунок 1.3 – Дифракційні картини від плівкового зразка на основі Ni та SiO<sub>2</sub> у співвідношенні 1:1 загальною товщиною 30 нм після отримання (а) та термовідпалювання за температур 200 (б), 400 (в) та 600 °C (г) [9]

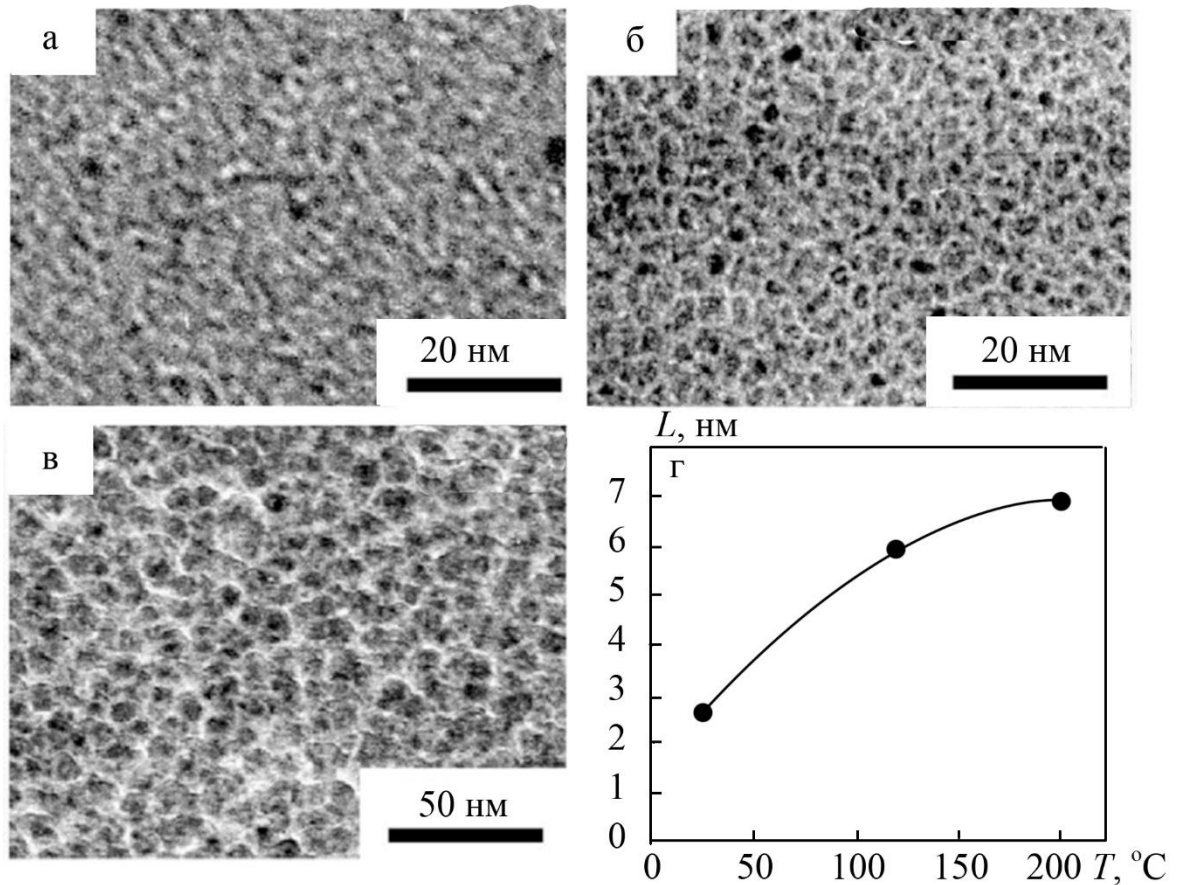


Рисунок 1.4 - Мікроснімки кристалічної структури (а-в) та залежність середнього розміру наночастинок Fe від температури підкладки (г) плівкового зразка  $\text{MgO}(2 \text{ нм})/\text{Fe}(1 \text{ нм})/\text{MgO}(2 \text{ нм})$  після осадження на підкладку за кімнатної температури (а) та підігріту до 120 (б) та 200 °C (в) [24]

та проаналізовано як впливає зміна товщини феромагнітного шару та температура підкладки ( $T_{\text{п}}$ ) під час осадження на структуру досліджуваних зразків. Автори роботи [24] показали, що шар Fe залишається структурно-суцільним при зменшенні товщини шару Fe з 10 до 2 нм, але при цьому супроводжується зменшенням середнього розміру кристалів з 8,5 до 2 нм. При  $d_{\text{Fe}} = 1 \text{ нм}$  структурна суцільність шару Fe порушується. На рисунку 1.4 представлені мікроснімки кристалічної структури плівкових зразків  $\text{MgO}(2 \text{ нм})/\text{Fe}(1 \text{ нм})/\text{MgO}(2 \text{ нм})/\text{П}$ , осаджених на підкладку за кімнатної температури (рис. 1.4а) та підігріті до 120 та 200 °C підкладки (рис. 1.4б та рис. 1.4в відповідно). Як видно з рисунку 1.4а при  $d_{\text{Fe}} = 1 \text{ нм}$ , зерна

феромагнітного матеріалу відокремлені одне від одного діелектричними каналами, утворюючи систему наночастинок з середнім розміром 2-2,5 нм, впроваджених у діелектричну матрицю. При осадженні на підігріті підкладки відбувається зростання середнього розміру магнітних наночастинок, які при цьому залишаються ізольовані одна від одної діелектричними каналами. Підігрів підкладки до 120 та 200 °С, спричиняє зростання середнього розміру наночастинок більш ніж у два рази порівняно зі зразками, осадженими на підкладки за кімнатної температури (рис. 1.4в). Отже, шляхом зміни температури підкладки можна контролювати розміри феромагнітних наночастинок, впроваджених у діелектричну матрицю, і як наслідок, впливати на фізичні властивості композиційних матеріалів FM-I.

## **1.2 Магніторезистивні властивості композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів**

Як вже зазначалося раніше, дослідження композитних структур сформованих на основі феромагнітних наночастинок, впроваджених у діелектричну матрицю, пов'язано з широкими можливостями їх практичного використання. Наприклад, композитні плівкові матеріали на основі Co та різних типів діелектричних матриць були досліджені на предмет їх потенціального застосування як матеріалів з високою константою анізотропії. Транспортні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик демонструють ефект тунельного магнітного опору (ТМО) [25], що також має широке практичне застосування [26-30]. Величина ТМО в системах Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-SiO<sub>2</sub>, CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-SiO<sub>2</sub> тощо досягає декількох відсотків за кімнатної температури в магнітних полях близько 1 Тл [22, 31, 32].

Розглянемо більш детально як впливає методика формування (одночасна чи пошарова конденсація) та умови дослідження даних систем на їх магніторезистивні властивості. Зокрема, на рисунку 1.5 показано, що як для

шаруватій структурі  $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  [23], так і структури, отриманої методом одночасної конденсації (загально товщина зразка 30 нм, концентрація магнітної компоненти  $c_{\text{Co}} = 50$  ат.%) [22], польові залежності магнітоопору мають ізотропний характер. При цьому зменшення температури вимірювання з 300 К до 25 К не впливає на характер залежностей  $\text{MO}(B)$ . Як показав аналіз кристалічної структури цих систем, вони, незалежно від методу отримання, складаються з магнітних наночастинок, розділених діелектричними каналами, а отже їх можна розглядати як систему, що складається з великої кількості нанорозмірних тунельних переходів [25].

Важливе значення в даному випадку має розподіл магнітних наночастинок за розмірами та ширина діелектричних каналів, тому що саме ці параметри визначають характер провідності (тунельний, перехідний чи металевий), а отже й величину  $\text{MO}$ , що зумовлена спін-залежним

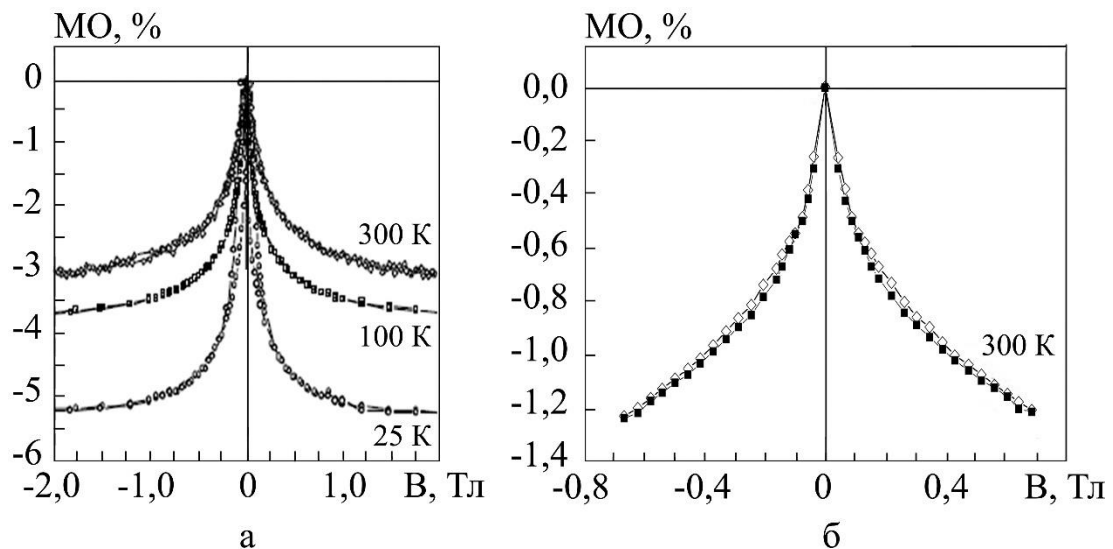


Рисунок 1.5 – Польові залежності магнітоопору для шаруватій структури  $[\text{Co}(0,7)\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  за температур вимірювання 25, 100 та 300 К [30] (а) та для системи на основі  $\text{Co}$  і  $\text{SiO}_2$ , отриманої методом одночасної конденсації (загально товщина зразка 30 нм, концентрація магнітної компоненти  $c_{\text{Co}} = 50$  ат.%) за температури вимірювання 300 К) [22] (б)

тунелюванням електронів крізь діелектричні канали. Також, в серії робіт присвячених дослідженню гранульованих матеріалів, сформованих на основі феромагнітних та благородних металів, було показано, що обов'язково треба враховувати залежність їх магнітного стану від розміру феромагнітних гранул або наночастинок [33-40]. Зокрема, магнітний стан може змінюватися від суперпарамагнітного, до багатодоменого феромагнітного, що впливає на процеси спін-залежного розсіювання, а отже і на магніторезистивні властивості.

Аналогічні висновки роблять і автори робіт [41-44], які присвячені як експериментальному, так і теоретичному вивченню явищ гігантського та тунельного магнітоопору в композитних матеріалах на основі феромагнітних металів та діелектриків. Зокрема, зазначається, що формування багатодомених феромагнітних наночастинок в процесі осадження чи термообробки, негативно впливає на процеси спін-залежного розсіювання [41]. При цьому було встановлено, що немає монотонної залежності між розмірами наночастинок та величиною магніторезистивного ефекту [42]. Середнє значення розміру магнітних наночастинок та ширина діелектричних каналів при якому фіксується максимальна амплітуда магніторезистивного ефекту, залежить від підібраних матеріалів і умов отримання та дослідження (температури підкладки під час осадження та вимірювання, температури відпалювання після осадження тощо). А отже, як вважають автори роботи [42], основний внесок у реалізацію МО ефекту дають однодоменні магнітні наночастинок.

Феноменологічна теоретичну модель тунельного магнітоопору, запропонована авторами роботи [43], описує тунельний магніторезистивний ефект у структурах метал-діелектрик з точки зору впливу діелектричного матеріалу на процеси спінової поляризації феромагнітних наночастинок. Також розробники даної моделі роботі [43] спробували враховувати який внесок у величину ТМО дають однодоменні магнітні наночастинок по відношенню до наночастинок, що перебувають у суперпарамагнітному стані.

Порівняльний аналіз [44] експериментальних й розрахункових даних для системи  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{-SiO}_2$ , отриманих методом одночасної конденсації, свідчить про задовільне узгодження запропонованої феноменологічної моделі експериментальним даним лише за умови, що ключову роль у реалізації ефекту ТМО відіграють однодоменні наночастинки.

На розмір наночастинок магнітної компоненти, а отже і на їх магнітний стан, і як наслідок на магніторезистивні властивості, також впливає т. зв. концентраційний ефект. Даний ефект пов'язаний зі зміною середнього розміру магнітних наночастинок при зміні концентрації магнітної компоненти. Дані, наведені на рисунку 1.6 для системи  $\text{Fe-SrF}_2$ , отриманої методом одночасного електронно-променевого осадження, показують, що концентраційна залежність МО характеризується наявністю максимуму (3,5%) при  $c_{\text{Fe}} = 35$  об.%. Така концентрація магнітної компоненти відповідає порогу перколяції для даної системи [45]. Аналогічний характер концентраційної залежності МО для композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик, спостерігався також у роботах [46-48].

У серії робіт А. Гарсія-Гарсія та ін. [49-53] проаналізовано як впливає матеріал та температура підкладки на величину ТМО композитних

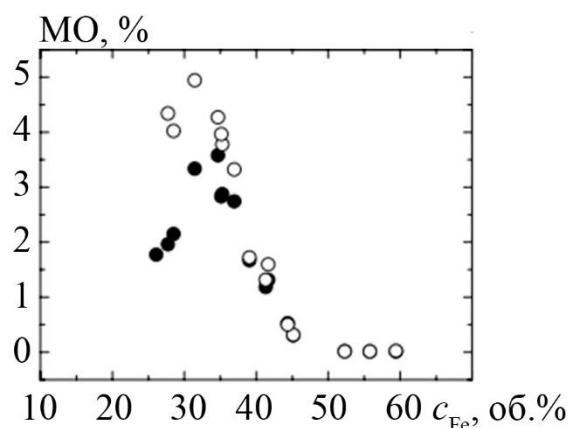


Рисунок 1.6 – Залежність величини МО від концентрації Fe для тонкоплівкових зразків на основі Fe та  $\text{SrF}_2$ , отриманих методом одночасного електронно-променевого осадження загальною товщиною 150 нм [45]

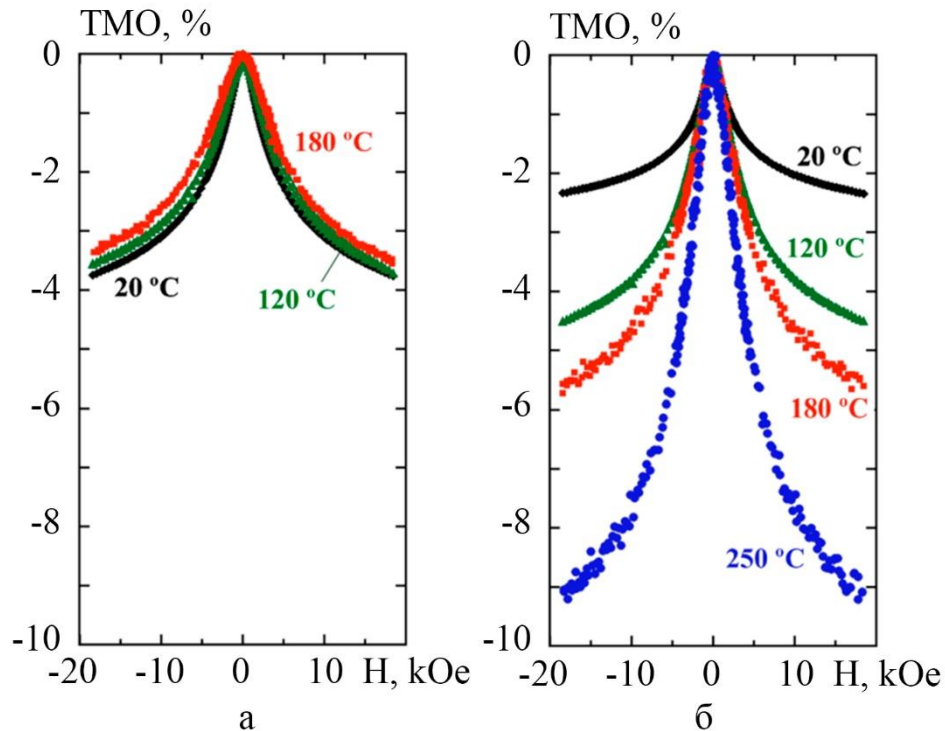


Рисунок 1.7 – Польові залежності ТМО для шаруватих структур  $[\text{Fe}(0,6 \text{ нм})/\text{MgO}(3 \text{ нм})]_{10}/\text{П}$  осаджених на скляну підкладку (а) та підкладку  $\text{MgO}(001)$  (б) за температури підкладок  $T_{\text{п}} = 20, 120, 180$  та  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  [51]

матеріалів, сформованих методом пошарового імпульсного лазерного осадження, а саме шаруватих структур  $[\text{Fe}(0,6 \text{ нм})/\text{MgO}(3 \text{ нм})]_{10}/\text{П}$ . Були використані два типи підкладок: скляна та монокристал  $\text{MgO}(001)$ . Температура підкладки становила 20, 120, 180 та  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Було показано, що для всіх досліджуваних зразків, незалежно від типу та температури підкладки, реалізується тунельний магнітоопір (рис. 1.7). При цьому при осадженні на скляну підкладку, її температура не суттєво впливає на величину ТМО, яка становить 3,2% при вимірюванні за кімнатної температури у зовнішньому магнітному полі  $H = 18 \text{ кОе}$  (рис. 1.7а). У той же час, при осадженні на підкладки монокристалу  $\text{MgO}(001)$ , амплітуда магніторезистивного ефекту суттєво залежить від температури підкладки, досягаючи максимального значення 9,2% за  $T_{\text{п}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , що майже в чотири рази перевищує величину МО для зразка, отриманого за кімнатної температури підкладки. Причиною цього є особливості епітаксiального росту

шарів Fe на поверхні підкладки Mg(001).

Зацікавленість до композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик також обумовлена тим, що у вузькій області концентрацій магнітної компоненти (поблизу порогу перколяції) є можливість реалізувати не тільки від'ємний, а й додатній ізотропний магнітоопір [20, 54]. Прикладом цього є дані наведені на рисунку 1.8. Польових залежності МО, наведені на рисунку 1.8, характеризуються наявністю двох симетричних максимумів у слабкому зовнішньому магнітному полі індукцією до 0,1 Тл. Характерним є також те, що ці максимуми спостерігаються і при зниженні температури вимірювання з кімнатної до 77 К, а також після низько температурної обробки зразків (відпалювання до 415 К). Однією з можливих причин появи максимумів у слабких зовнішніх магнітних полях є особливості структури тонкоплівкових композитних матеріалів поблизу порогу перколяції (наявність і окремих ізольованих наночастинок, і феромагнітних кластерів). Оскільки наночастинки та феромагнітні кластери характеризуються різними значеннями енергії магнітної анізотропії, а також внаслідок наявності сильної диполь-дипольної взаємодії між ними, то в області слабких

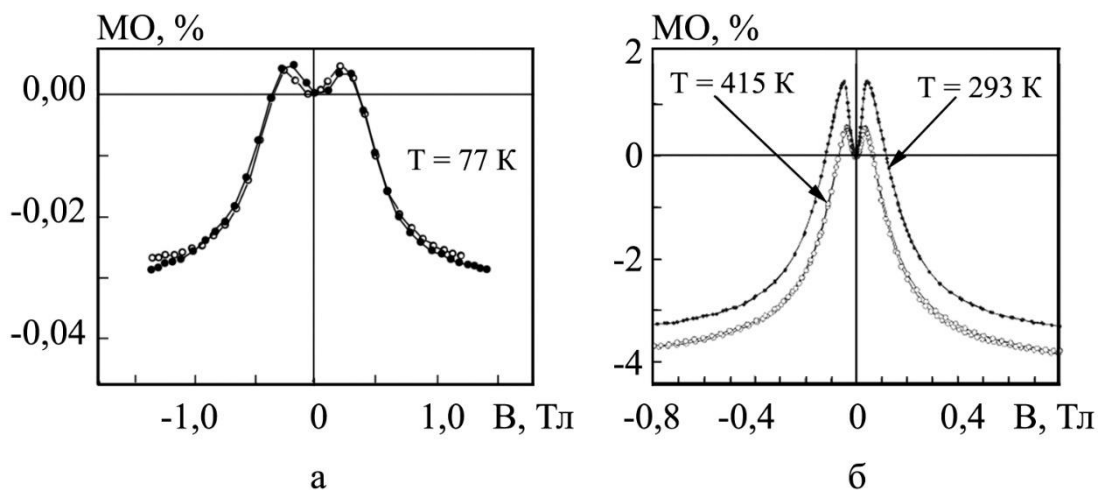


Рисунок 1.8 – Польові залежності магнітоопору композитних матеріалів Co-SiO<sub>2</sub> (вміст кобальту становить 43 %) [55] (а) та Co-Al<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (вміст кобальту становить 58 %) [22] (б), отриманих методом одночасної конденсації у вакуумі за кімнатної температури



зовнішніх магнітних полів відбувається збільшення локального розупорядкування магнітних моментів. Це в свою чергу й призводить до появи двох симетричних максимумів.

### **1.3 Магнітні властивості композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів**

Для отримання інформації щодо магнітних параметрів (коерцитивна сила, намагніченість насичення, залишкова намагніченість тощо) та магнітного стану феромагнітної компоненти (суперпарамагнітний, одно- або багатодоменний) найчастіше використовують методику надпровідникової квантової інтерферометрії, (SQUID-метод, який дозволяє проводити вимірювання магнітних параметрів у температурному діапазоні від 5 до 300 К) або метод вібраційної магнетометрії (метод, що забезпечує вимірювання магнітних характеристик у температурному діапазоні від 90 до 300 К) у магнітних полях до 1 Тл [56, 57].

У попередньому пункті було показано, що ефекти гігантського та тунельного магнітоопору у композитних матеріалах на основі металевих феромагнітних наночастинок та діелектричних матеріалів, проявляються у області малих концентрацій магнітних частинок. У зв'язку з цим важливим є аналіз поведінки ансамблю феромагнітних частинок з точки зору магнетизму. Відомо також, що для феромагнітні наночастинки характеризуються певним критичним розміром, нижче якого в частинці буде існувати тільки один домен [58, 59]. Для 3d перехідних феромагнітних металів заліза, нікелю та кобальту критичний розмір залежить від форми частинки та не перевищує декількох десятків нанометрів [60-65]. У системі однодомених частинок осі намагнічування при низьких температурах зорієнтовані випадковим чином, тому загальна намагніченість гранульованої системи буде нульовою. Під впливом зовнішнього магнітного поля відбувається вирівнювання осей намагнічування у напрямку магнітного поля тих наночастинок, що дають

основний внесок у намагніченість насичення системи  $M_s$ . При подальшому зменшенні індукції зовнішнього магнітного поля до нуля величина залишкової намагніченості буде дорівнювати  $M_r = 0,5M_s$ . Причиною цього є те, що у даному випадку осі намагнічування будуть випадковим чином орієнтовані в напівсфері, при цьому  $\langle \cos \theta \rangle = 0,5$ , де  $\theta$  – тілесний кут, в якому орієнтовано моменти магнітних частинок, враховуючи що усереднення проводилося по всій напівсфері. Така поведінка характерна в тому числі і для композитних магнітних структур, що складаються з феромагнітних наночастинок, впроваджених у немагнітну (повідникову або діелектричну матрицю). Для таких систем осі намагнічування окремих наночастинок, що ізольовані одна від одної немагнітними каналами та мають розміри не більші за кілька десятків нанометрів, випадковим чином орієнтовані по об'єму системи.

За більш високих температур ( $E_a V \ll k_B T$ ), де  $k_B$  – постійна Больцмана, а  $T$  – абсолютна температура, бар'єри, обумовлені магнітною анізотропією однодомених частинок можуть бути подолані за рахунок енергії термічного збудження. Тоді виникає суперпарамагнітний стан матеріалу. У найпростішому випадку суперпарамагнітну релаксацію в нульовому магнітному полі описують законом Арреніуса [58], а саме:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / k_B T), \quad (1.3)$$

де  $\tau_0$  – характеристичний час.

Формування суперпарамагнітного стану може бути визначено експериментально завдяки двом особливостям поведінки намагнічуваності. По-перше, це відсутність гістерезиса, по-друге – залежність сумарної намагнічуваності від температури і магнітного поля як  $\mu H / k_B T$ , де  $\mu$  – магнітний момент частинки. Це означає, що криві намагнічування, виміряні при різних температурах і перебудовані у координатах  $H/T$ , повинні

співпадати [58, 59].

Нижче  $T_b$  коерцетивна сила однодомених частинок значно вища, ніж у масивному матеріалі. Температурна залежність коерцетивності в гранульованих системах в основному визначається суперпарамагнітною релаксацією [58]

$$H_c = H_c(0) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_b}} \right).$$

Ця температурна залежність, пропорційна  $T^{1/2}$ , спостерігалась для багатьох гранульованих матеріалів [66]. Вище  $T_b$  крива намагнічуваності  $M(H)$  для суперпарамагнітного стану невзаємодіючих частинок одного розміру описується формулою Ланжевена:

$$M(H) = xM_s L \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) = xM_s \left[ \coth \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right],$$

де  $x$  – об'ємна частка магнітних частинок у гранульованому середовищі,  $\mu = M_s V$  – магнітний момент частинки об'єму  $V$ .

Оскільки  $\mu$  складає  $10^2$ - $10^3$   $\mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора), то насичення магнітних моментів у більшості випадків не реалізується при  $T \gg T_b$ . Отже, використовуючи співвідношення (1.3) і припускаючи, що частинки мають сферичну форму, можна з експериментальної залежності  $M(H)$  визначити середній розмір феромагнітної частинки.

Іншою характерною особливістю гранульованих магнітних систем є температурна залежність магнітної сприйнятності  $\chi$ . Для звичайних парамагнітних систем магнітна сприйнятність задається законом Кюрі-Вейса

$$\chi = \frac{xVM_s^2}{3k_B(T - \theta)}, \quad (1.4)$$

де  $\theta$  – температура Дебая.

Для випадку  $T \gg T_B$ , використовуючи рівняння (1.3) для невзаємодіючих частинок, можна отримати

$$\chi = \frac{xVM_s^2}{3k_B T}, \text{ для } \mu H < k_B T. \quad (1.5)$$

Таким чином, використовуючи формули (1.3) і (1.5), можна визначити середнє значення розмірів феромагнітних частинок, що знаходяться у суперпарамагнітному стані [58, 59].

Вивченню магнітних властивостей композитних плівкових матеріалів на основі феромагнітних наночастинок Co, Fe, Ni та сплавів на їх основі, впроваджених у різні типи діелектричних матриць (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), присвячена значна кількість робіт (див., наприклад, [68-72]). Так, наприклад, у роботах [54, 73] проаналізовано вплив концентраційного ефекту та процесу термообробки на магнітні властивості композитів (Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>+SiO<sub>2</sub>)/П. Показано, що величина коерцитивної сили  $B_c$  не перевищує 1,8 мТл у діапазоні концентрацій магнітної компоненти  $x = 52-80\%$  і досягає свого мінімального значення 0,78 мТл при  $x = 60\%$  (рис.1.9 а). Процес термовідпалювання призводить до зростання як намагніченості насичення, так і магнітної сприйнятливості (рис. 1.9 б).

Аналіз результатів дослідження магнітних властивостей композитних плівкових матеріалів, сформованих на основі феромагнітних металів та діелектричних матеріалів свідчать про те, що форма петлі магнітного гістерезису та магнітні параметри (коерцитивна сила, поле насичення залишкова намагніченість, намагніченість насичення) залежать від концентрації магнітної компоненти та температури вимірювання. На

рисунку 1.9 представлені петлі магнітного гістерезису для системи  $(\text{Co}+\text{SiO}_2)/\text{П}$ , які демонструють як змінюється форма залежності намагніченості від напруженості прикладеного зовнішнього магнітного поля при збільшенні концентрації  $\text{Co}$  у зразку з 7 до 49 ат.%, а також при зменшенні температури вимірювання з 300 до 3 К [74]. Аналізуючи петлі магнітного гістерезису виміряні за температури 3 К можна відмітити, при збільшенні концентрації  $\text{Co}$  у зразку з 7 до 49 ат.% величина коерцитивної сили зменшується з 150 до 37 мТ. Це на думку авторів роботи може бути пов'язано з переходом магнітних наночастинок з однодоменого (у випадку коли  $c_{\text{Co}} = 7$  ат.%) у багатодомений стан (у випадку коли  $c_{\text{Co}} = 28$  і 49 ат.%) внаслідок збільшення їх середнього розміру при збільшенні концентрації кобальту у зразку. За температури вимірювання 300 К зразки з  $c_{\text{Co}} = 7$  і 28 ат.% не проявляють ні коерцитивної сили, на залишкової намагніченості. Аналогічний результат був отриманий і авторами роботи [9] для системи  $(\text{Ni}+\text{SiO}_2)$  при вимірюванні їх магнітних характеристик при 300 К (рис. 1.10).

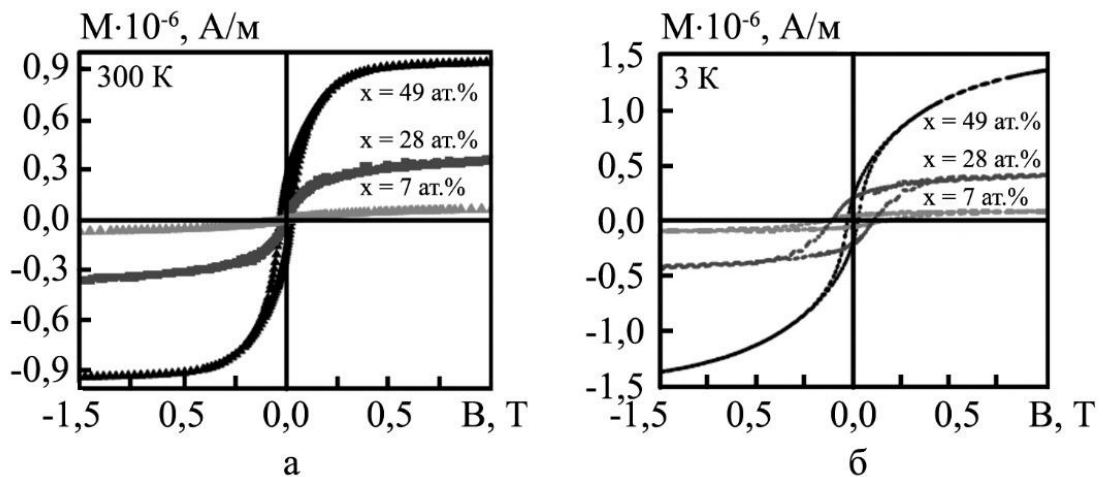


Рисунок 1.9 – Залежність намагніченості від індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля при паралельній геометрії вимірювання у напрямку легкої осі намагнічування для композитного матеріалу  $(\text{Co}+\text{SiO}_2)/\text{П}$  за концентрації атомів  $\text{Co}$  в у зразку 7, 28 та 49 ат.%. Температура вимірювання становить 300 (а) та 3 К (б) [74]

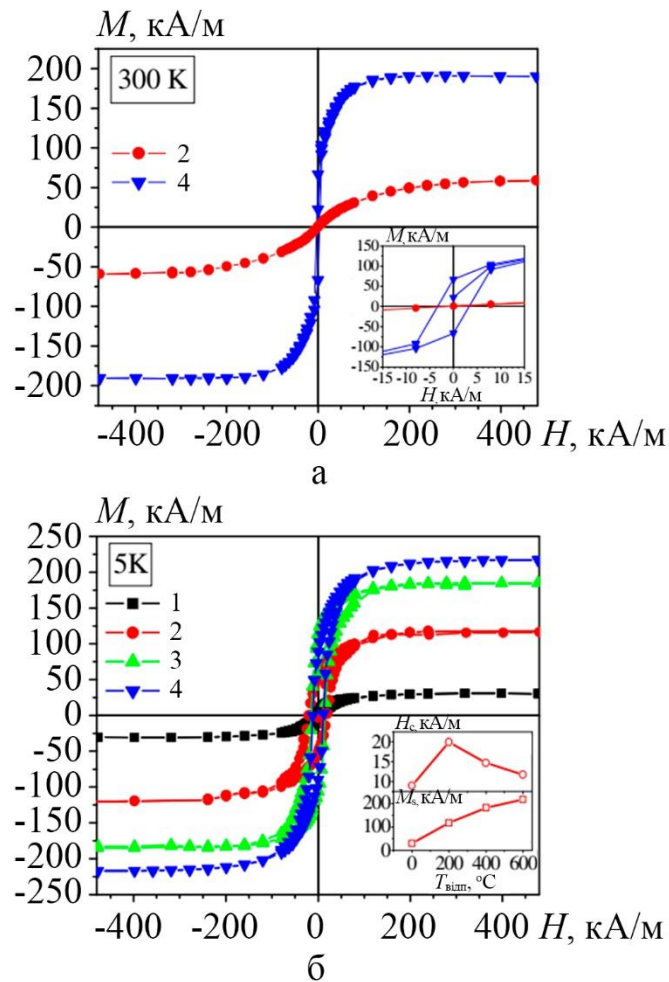


Рисунок 1.10 – Петлі магнітного гістерезису для плівкового зразка на основі Ni та SiO<sub>2</sub> у співвідношенні 1:1 загальною товщиною 30 нм після отримання (1) та термовідпалювання за температур 200 (2), 400 (3) та 600 °C (4). На вставках наведені: залежність  $M(H)$  в діапазоні полів до 15 кА/м (а) та температурні залежності коерцитивної сили  $H_c$  та намагніченості насичення  $M_s$  (б) Температура вимірювання становить 300 (а) та 5 К (б) [9]

Зразок, що пройшов термообробку за температури 200 °C не виявляє коерцитивності або залишкової намагніченості. Це згідно [9] вказує на те, що магнітні наночастинки є суперпарамагнітними, оскільки їх розміри (близько 3 нм) менші за критичний розмір для стабільності однодоменого стану (близько 40 нм для Ni [54]). При зменшенні температури вимірювань до 5 К спостерігається поступове збільшення намагніченості насичення зі збільшенням  $T_b$ . У той же час величина коерцитивної сили зростає з 9,15 до

19,89 кА/м після відпалювання до 200 °С, після чого зменшується при збільшенні температури відпалювання до 400 та 600 °С.

Детальний аналіз результатів магнітостатичних досліджень композитних матеріалів на основі феромагнітних металів та діелектричних матеріалів, проведений в роботі [56] показав, що у залежності від концентрації феромагнетика в плівках усі зразки можна поділити на три групи (рис. 1.11). Перша – зразки з концентрацією магнітної компоненти менше 40 мол.% (значно нижче порогу перколяції). Для них характерні криві перемагнічування типові для суперпарамагнітного стану. При цьому форма і нахил кривої поблизу нульового магнітного поля може змінюватися у залежності від концентрації компоненти та температури вимірювання. Друга - зразки з концентрацією магнітної компоненти, яка змінюється в межах від 44 до 61 мол.%. Для таких зразків петлі магнітного гістерезису в малих полях мають характерний нахил, що практично не залежить від концентрації компонент і температури вимірювання. Варто звернути увагу на те, що залежність  $M(B)$  має лінійний характер в достатньо широкому

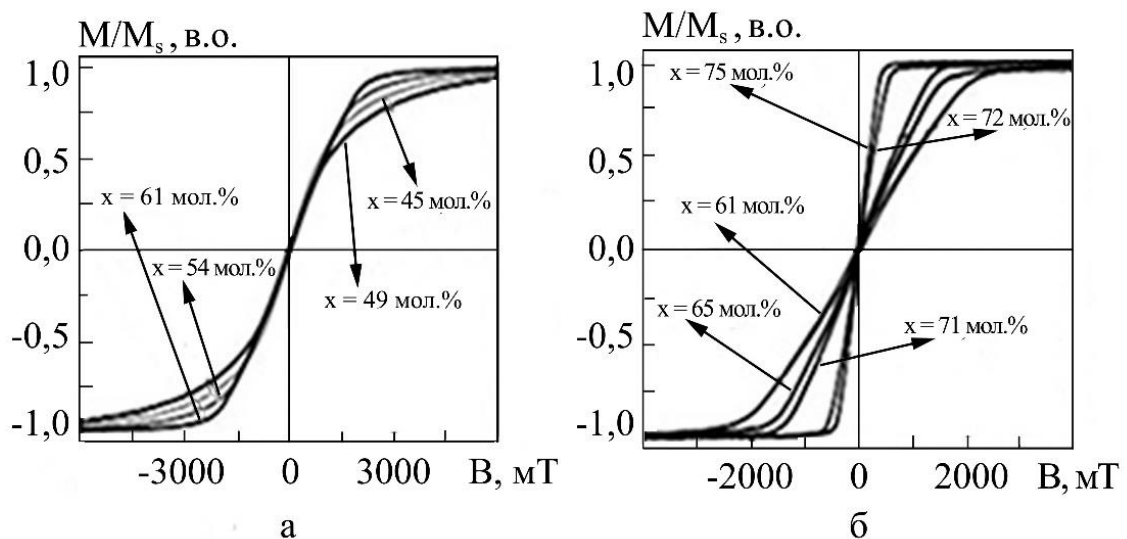


Рисунок 1. 11 – Криві перемагнічування для намагнічування в площині плівки при  $T = 300$  К для плівкових зразків  $(\text{Co}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{П}$  з різною концентрацією магнітної компоненти у зразку  $x$ : 45-61 мол.% (а) та 61-75 мол.% [56]

інтервалі магнітних полів. При цьому даний інтервал зростає і стає максимальним при концентраціях магнітної компоненти 61 мол.%. Такий характер залежності  $M(B)$  на думку авторів роботи [56] може бути пов'язана із присутністю одновісної анізотропії гранул, кристалографічної або пов'язаної з анізотропією форми частинок у плівці, що мають переважний напрямок орієнтацій їх осей легкого намагнічування в напрямку, перпендикулярному до площини плівки. Додаткові дослідження показали, що форма кривих магнітного гістерезису не залежить від напрямку магнітного поля в площині зразка. Отже, можна стверджувати, що у плівці на стадії конденсації формується одновісна анізотропія з легкою віссю намагнічування, орієнтованої перпендикулярно до площини плівки. В той же час поле перпендикулярної анізотропії складає величину 200 мТ. Третя – зразки з концентрацією магнітної компоненти більше 61 мол.%. Петлі магнітного гістерезису таких зразків хоч і зберігають лінійність, а також ознаки «важкого» намагнічування, але величина ефективного поля перпендикулярної анізотропії із зростанням концентрації магнітної компоненти зменшується. Причиною цього є збільшення міжгранульної взаємодії, внаслідок коалісценції магнітних наногранул.

Слід відмітити, що виникнення перпендикулярної анізотропії плівкових композитних матеріалах, сформованих на основі феромагнітних металів та діелектричних матеріалів, товщина яких значно перевищує середній розмір наночастинок, – доволі рідкісне явище, що описується лише в декількох роботах [47, 56, 75]. Самоорганізація гранульованого середовища в процесі росту плівки – достатньо складний процес, який залежить від багатьох технологічних параметрів. Тому однозначна інтерпретація природи цієї перпендикулярної анізотропії вимагає не тільки магнітних досліджень, а й структурно-фазового аналізу, даних електронної мікроскопії, магнітосилової мікроскопії і т. д.



## Висновки до розділу 1

1. Проведений аналіз літературних даних щодо вивчення розмірних та концентраційних ефектів у магнітних та магніторезистивних властивостях гранульованих плівок та шаруватих структур свідчить про необхідність вирішення задач пов'язаних з:
  - встановленням основних закономірностей у характері польових залежностей магнітоопору для шаруватих структурах з різною ефективною товщиною магнітних і немагнітних шарів після конденсації;
  - впливом температурного діапазону обробки на вид польових залежності магнітоопору (анізотропний, ізотропний) то його величину;
  - визначення ефективних товщин феромагнітних та діелектричних шарів за яких реалізується ефект тунельного магніторезистивного ефекту;
  - теоретичним аналізом фізичних процесів, що описують процеси спін-залежного переносу заряду та обумовлюються появу тунельного магніторезистивного ефекту.
2. Для коректного аналізу електро- та магнітотранспортних властивостей композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів доцільним є проведення додаткових досліджень, пов'язаних з вивченням їх кристалічної структури та процесів фазоутворення.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

За результатами аналізу літературних даних для формування композитних структур на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів була обрана методика пошарової конденсації, за якої формуються шаруваті структури  $[FM/I]_n$ , основною перевагою якої є можливість контролювати концентрацію компонентів і розподіл магнітних наночастинок в матриці діелектричного матеріалу, змінюючи номінальну товщину феромагнітного та ізоляторного шарів.

Мета роботи була сформульована наступним чином: встановлення загальних закономірностей впливу товщини феромагнітних та діелектричних шарів шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $SiO_x$ , на їх електропровідність та магніторезистивні властивості за умов термообробки. Для коректної оцінки отриманих результатів будуть проведені додаткові дослідження фазового стану та кристалічної структури.

Для реалізації поставленої мети були використані наступні методи дослідження:

- метод пошарової конденсації у вакуумі для формування шаруватих структур Fe та  $SiO_x$ ;
- метод кварцового резонатора для прицезійного вимірювання та контролю товщини досліджуваних зразків у процесі їх формування;
- метод енергодисперсійного аналізу для визначення елементного та концентраційного складу шаруватих структур;
- методи електронографії та просвічуючої електронної мікроскопії для вивчення особливостей фазового стану та кристалічної структури зразків у процесі термообробки та при зміні товщини магнітних та діелектричних шарів;
- метод високоточної резистометрії із використанням автоматизованих систем управління експериментом з метою вивчення механізмів провідності, що реалізуються в шаруватих структурах в залежності від товщини

магнітних і діелектричних шарів;

– дослідження польових залежностей магнітоопору в двох геометріях вимірювання: поздовжньої та поперечній з метою вивчення впливу спін-залежного тунелювання електронів на магніторезистивні властивості шаруватих структур та можливостях його підсилення;

– методи вібраційної магнітометрії та SQUID-магнітометрії для вимірювання магнітних характеристик.

## **2.1 Формування плівкових шаруватих структур на основі феромагнітного металу та діелектрику**

У даному дослідженні для формування композитних матеріалів, що складаються з феромагнітних наночастинок, розділених діелектричними каналами (т. зв. гранульованих структур) був використаний метод пошарової конденсації. Почергове осадження шарів Fe та SiO<sub>x</sub> було проведено у камері вакуумі установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери становив 10<sup>-4</sup> Па) з використанням двох незалежних електронно-променевих гармат. Конденсація здійснювалася за кімнатної температури на підкладки з ситалу. Товщина магнітних шарів  $d_{Fe}$  змінювалася в діапазоні від 4 до 10 нм, тоді як товщина прошарків діелектрику  $d_{SiO_x}$  - від 1 до 10 нм. Товщина контролювалася безпосередньо у процесі конденсації («*in situ*») за допомогою системи з двох кварцових резонаторів, що забезпечували точність вимірювань до 10 %. При виборі товщин феромагнітних і діелектричних шарів, виходили із задачі яка була поставлена в роботі: сформувати шаруваті структури феромагнетик-діелектрик із заданою кількістю повторів бішару Fe/SiO<sub>x</sub>. Кількість повторень бішару в даній роботі становила  $n = 5$ . Зауважимо, що шари мали бути такими, щоб згідно рекомендаціям авторів роботи [23] отримати плівкові зразки, що складаються з наночастинок заліза розділених каналами надтонкими каналами SiO<sub>x</sub>, щоб реалізувати процес тунелювання між гранулами (див.

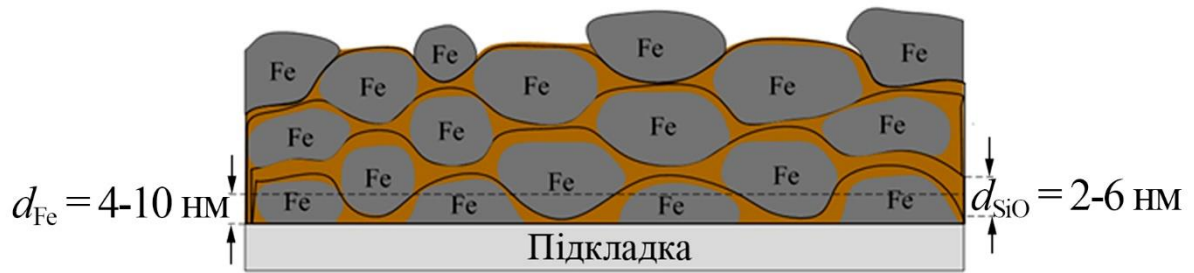


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$

рис. 2.1). На підставі аналізу літературних джерел встановлено, що причиною сегрегації діелектричного матеріалу, в даному випадку оксиду  $\text{SiO}_x$ , на поверхні гранул феромагнітного матеріалу є зменшення енергії системи. Це обумовлено тим, що поверхнева енергія діелектричного матеріалу менша порівняно з енергією феромагнітного матеріалу.

Ефективні товщини феромагнітних і діелектричних шарів розраховувалися за стандартним виразом:

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

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

$\rho_q = 2,65$  г/см<sup>3</sup> – густина кварцу;

$\rho_f$  – густина матеріалу, що конденсувався;

$f_q$  – резонансна частота кварцової пластини до осадження на неї відповідного матеріалу;

$f$  – резонансні частоти кварцової пластини після осадження на відповідного матеріалу.

В рамках даного дослідження метод пошарової конденсації був реалізований шляхом використання спеціально виготовленого тримача підкладок. На цьому тримачі було розташовано до десяти підкладок одночасно, між якими розташовані кварцові резонатори, як показано на рисунку 2.2.

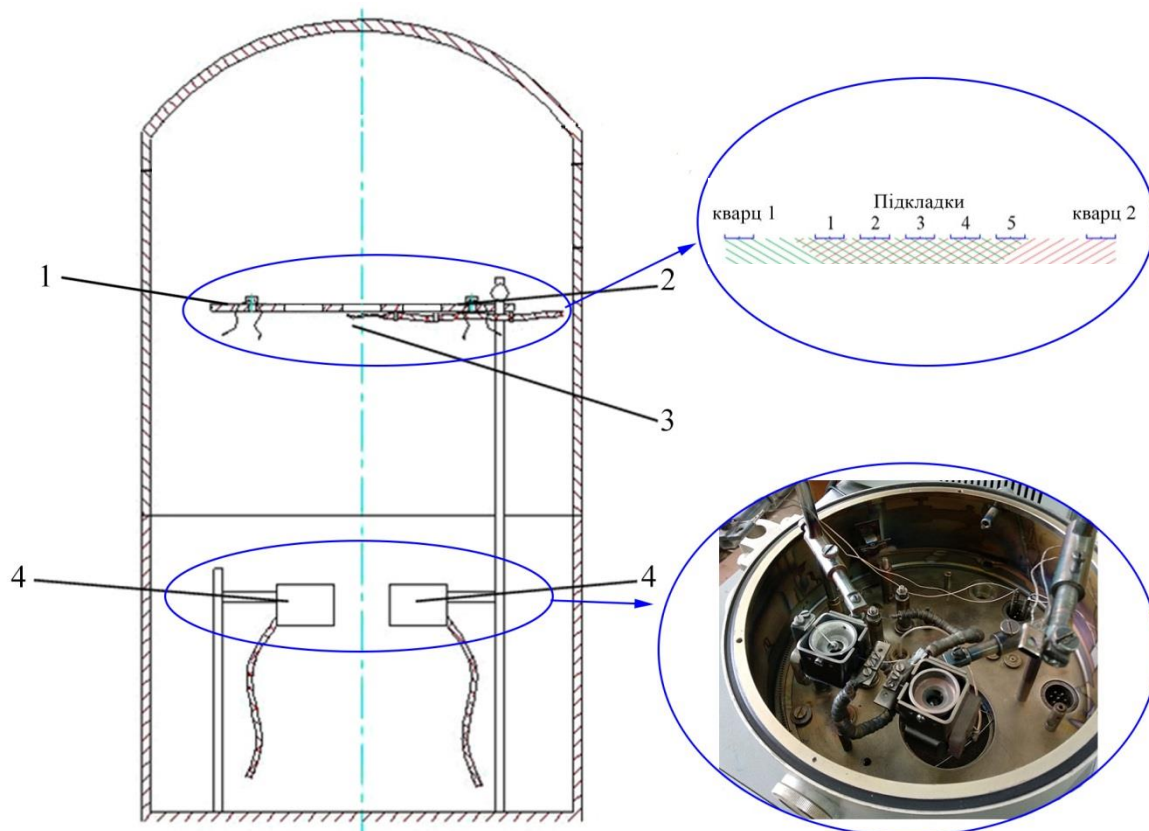


Рисунок 2.2 – Схема робочої камери установки ВУП-5М: 1 – підкладкотримач; 2 – кварцевий резонатор; 3 – термопапа для контролю температури підкладки; 4 – електронно-променева гармата

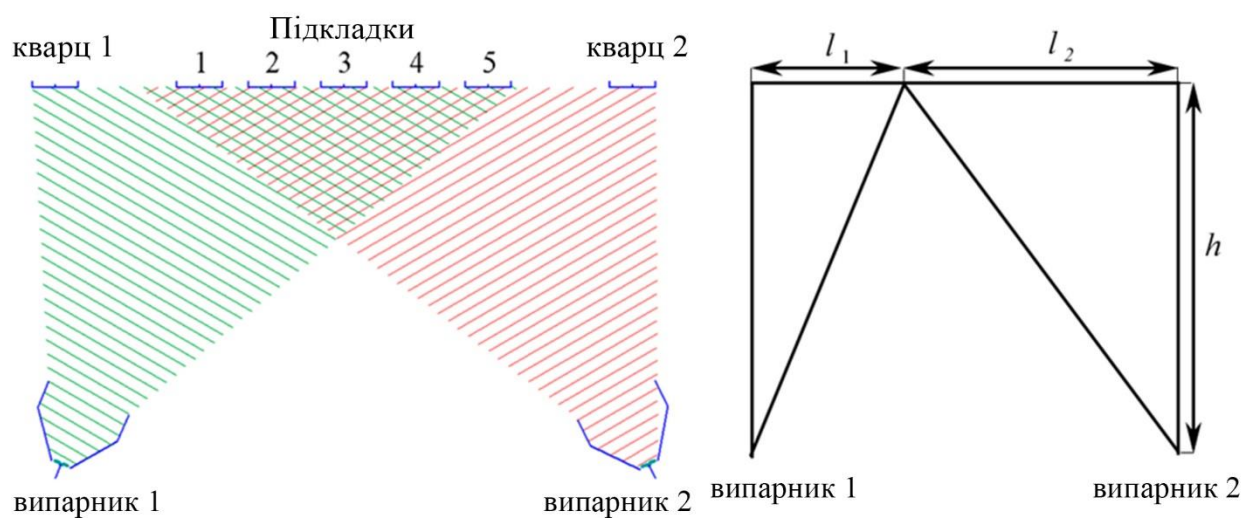


Рисунок 2.3 – Геометрія системи випарники-підкладки-вимірювачі товщини для отримання плівкових сплавів з різною концентрацією компонент (а) та підрахунку їх концентрації (б)

Для того щоб забезпечити контроль за швидкістю конденсації протягом всього процесу осадження та забезпечити відповідну стехіометрію у всій товщині плівкової системи, була використана спеціальна програма контролю швидкості конденсації. Ця програма одночасно керувала швидкістю конденсації з двох джерел за допомогою двох кварцових пластин [76].

На основі геометрії розташування випарників, підкладок та кварцових пластин, яка схематично зображена на рисунку 2.3, був здійснений розрахунок ефективної товщини окремих компонентів для конкретної точки підкладки (позначена як "П"). Цей розрахунок проводився згідно з відповідним відношенням для точкового випарника [77].

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

де  $d_0$  – товщина плівки, що відповідає точці безпосередньо над випарником.

## 2.2. Дослідження фазового складу і кристалічної структури

### 2.2.1. Застосування методів електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії

Аналіз попередніх наукових робіт, присвячених вивченню композитних нанорозмірних матеріалів, що базуються на феромагнітних металах та діелектричних матеріалах, свідчить про вплив фізичних властивостей на особливості їх кристалічної структури. Особлива увага звертається на розподіл магнітних частинок за розмірами та ширину діелектричних каналів, що розділяють їх, створюючи умови для різних механізмів провідності. З цієї причини для адекватного аналізу та встановлення умов, при яких тунельний механізм провідності переважає, важливим етапом даного дослідження є аналіз кристалічної структури вивчених зразків.

Важливим аспектом є також моніторинг формування оксидних фаз під час процесу термообробки зразків, оскільки діелектричним матеріалом є оксид кремнію. Утворення оксидів заліза під час термообробки може вплинути на як електропровідність шаруватих структур, так і на їхні магніторезистивні властивості.

Проведення електронікроскопічних та електроніграмних досліджень було здійснено за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К (Selmi, Україна), який показаний на рисунку 2.4а. Завдяки широкому діапазону збільшень (від 1 до 200 тис. разів) у режимі "світлого поля" (рис. 2.4в), була забезпечена можливість дослідження тонкоплівкових зразків з високою роздільною здатністю. Похибка визначення параметрів кристалічної ґратки становить  $\pm 0,001$  нм.

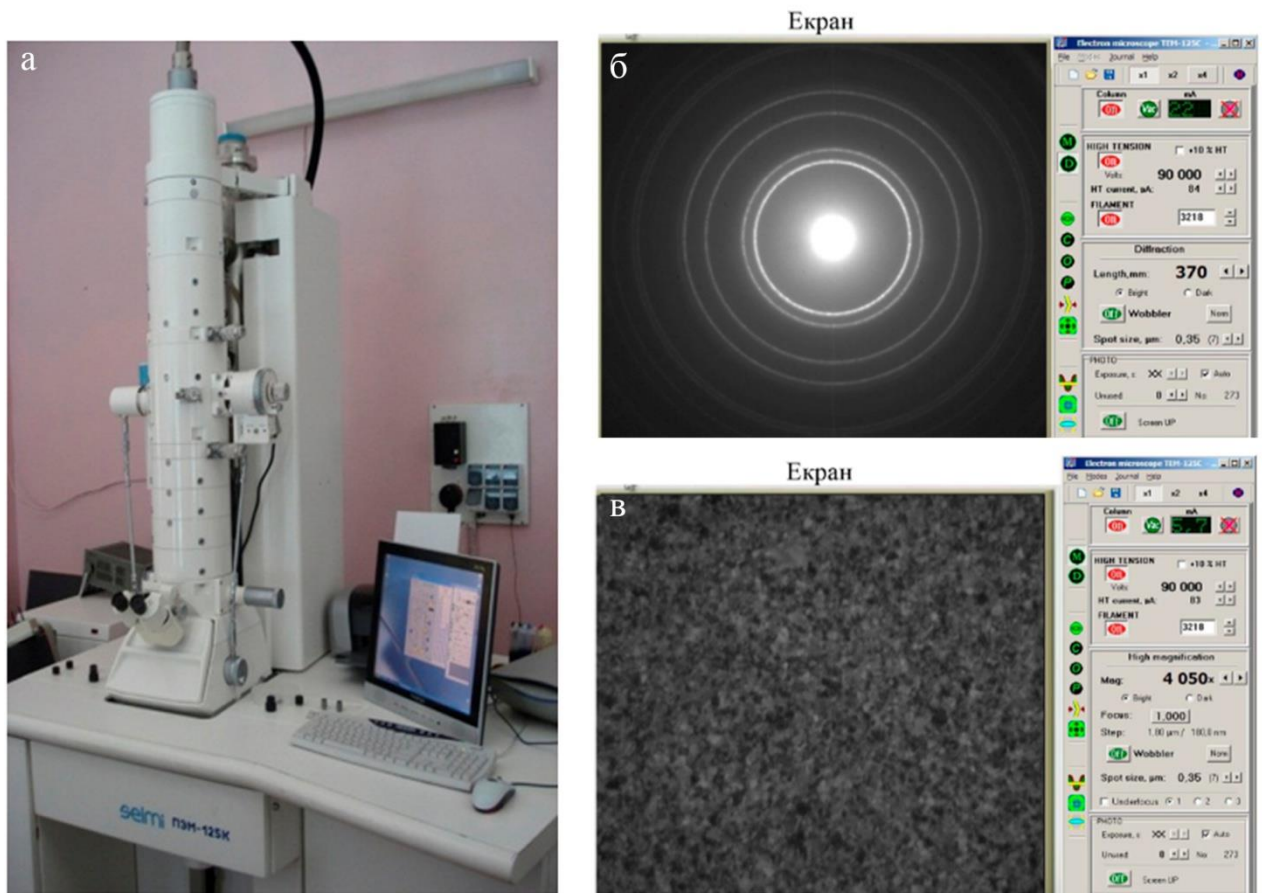


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд приладу ПЕМ-125К (а) та скріншоти програми при роботі в режимі дифракція (б) та режимі великих збільшень (в)



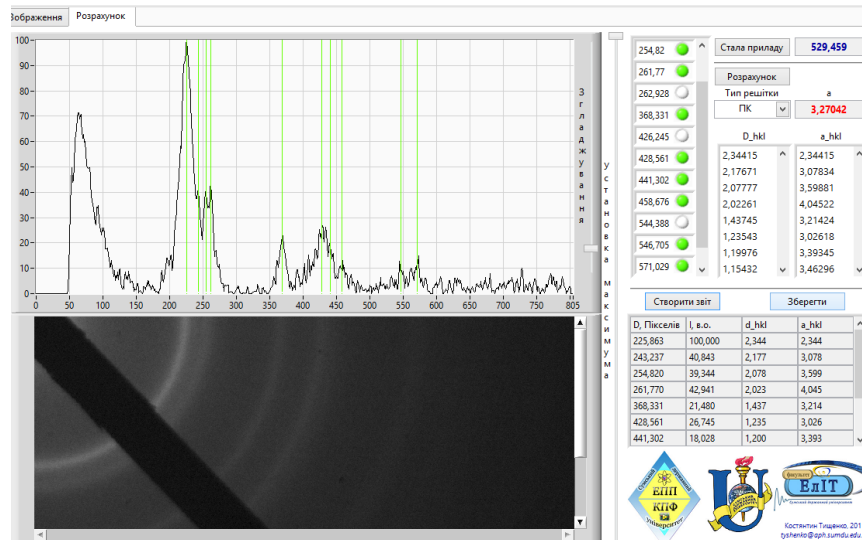


Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд вікна програми LabVIEW для аналізу електронограм

Специфікою електронограмних досліджень є використання в якості підкладок для плівок вуглецю монокристалічних підкладок NaCl, на які було нанесено попередньо сконденсовані шари вуглецю, після чого вони були препаровані на мікроскопічні мідні або платинові сіточки. Мікроскопічні сіточки з попередньо обробленими плівками вуглецю розташовувалися у вакуумній камері поряд з підкладками для дослідження електропровідності та магніторезистивних властивостей шаруватих структур.

Аналіз результатів електронограм у режимі "дифракція" (рисунок 2.4б) для всіх вивчених шаруватих плівкових структур проводився за допомогою стандартної методики, детальний опис якої наведений у роботах [78, 79]. Ця процедура складалася з двох етапів.

Процес термообробки зразків для електронограмних досліджень виключав використання мідного столика з екранами. Зразки безпосередньо розміщувалися між двома ситаловими пластинами. Це було вчинено з метою забезпечення фіксації зразків на поверхні столика та запобігання термодифузії атомів міді з мідного столика до плівкового зразка. На першому етапі визначалася стала приладу ( $C$ ) на основі дифракційної картини від тонкої еталонної плівки алюмінію (еталон), товщина якої зазвичай становила



30-40 нм. На другому етапі проводилось визначення діаметрів дифракційних кілець ( $D_{hkl}$ ), та за допомогою сталої приладу здійснювались розрахунки міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ), які їм відповідають.

Параметр ґратки ( $a_{hkl}$ ) для кристалів кубічної сингонії визначався за наступними співвідношеннями:

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

У роботі для спрощення процедури аналізу дифракційних картин використовувалося спеціально розроблене програмне забезпечення, реалізоване в середовищі LabVIEW. Це програмне забезпечення детально описано в роботі [80]. Вигляд графічного інтерфейсу програми LabVIEW для аналізу електронogram подано на рисунку 2.5. Ця програма має ряд переваг, які спрощують та зручніше роблять процедуру аналізу.

По-перше, програма дозволяє визначити сталу приладу за положенням піків на спектрах еталонного зразка та виконати дешифрування електронogram від об'єкта дослідження, використовуючи методику, що була описана вище.

По-друге, програма надає можливість видалити фоновий сигнал з отриманих спектрів, який не несе інформації. Також вона дозволяє згладжування, що допомагає знизити рівень шумів, пов'язаних з оцифруванням зображення. Ці функції дозволяють аналізувати слабкі дифракційні кільця та точно визначити інтенсивності всіх дифракційних кілець відносно найяскравішого та їх ширину з високою точністю.

### 2.2.2 Метод енерго-дисперсійного аналізу (ЕДА)

Для визначення композиційного складу досліджуваних плівкових шаруватих структур використовувався метод енерго-дисперсійного аналізу

(ЕДА). Експерименти проводилися з використанням приладу SEO-SEM Inspect S50-B [81] у поєднанні з пристроєм для енерго-дисперсійного спектрометру AZtecOne, обладнаним детектором X-MaxN20 від Oxford Instruments [82]. Ці дослідження проводилися у центрі колективного користування Сумського державного університету.

Методика енерго-дисперсійного аналізу базується на тому, що пучок електронів попадає на поверхню зразка та взаємодіє з матеріалом, що викликає характеристичне рентгенівське випромінювання, яке реєструється напівпровідниковим детектором. Система обробки сигналу поділяє рентгенівські фотони за їхніми енергіями, і це дозволяє отримати повний спектр, який можна використовувати для аналізу елементного складу зразка. У процесі кількісного аналізу досліджуваних зразків розраховується процентна концентрація конкретного хімічного елементу.

Для досягнення високої точності (до 1 ат.%) при визначенні концентрації легких елементів використовуються методи ZAF-корекції та метод Phi-Rho-Z. Застосування цифрової фільтрації дозволяє виключити фоновий спектр, який є результатом безперервного рентгенівського випромінювання, і це важливо для отримання достовірних результатів аналізу.

Крім того, використання енергодисперсійного спектрометру AZtecOne з детектором X-MaxN20 надає можливість отримувати карти розподілу хімічних елементів у поверхневому шарі зразка. Для цих досліджень використовувалися скловуглецеві підклади розмірами 5x5 мм. На рисунку 2.6 наведені типові композиційні карти елементів: заліза (Fe), кремнію (Si) і кисню (O), а також спектр енергодисперсійного аналізу (EDX) для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n/\text{П}$  після процесу конденсації. Присутність елементу С у спектрі EDX пов'язана з типом використаної підкладки для даного дослідження.

За допомогою композиційних карт EDX для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n/\text{П}$  було підтверджено, що залізо (Fe), кремній (Si) і кисень (O)



а

б

Рисунок 2.6 – Загальний вигляд растрового електронного мікроскопу INSPECT S50 (а) та ЕДА приставки X-Max Oxford Instruments (б)

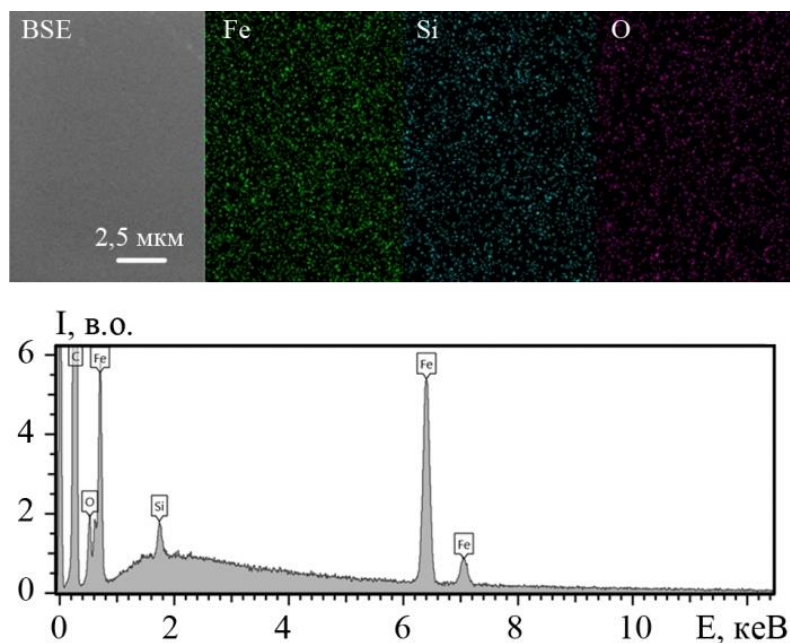


Рисунок 2.7 – EDS-композиційні карти елементів: Fe, Si й O та EDX спектр для шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(2)]_5/\text{П}$  після конденсації

рівномірно розподілені по всьому об'єму плівкового зразка. Це підтверджує ефективність застосування методу пошарової конденсації структур з ультратонкими шарами для формування композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик.

### 2.3. Методика дослідження електропровідності та термічного коефіцієнту опору

Дослідження електропровідності плівкових шаруватих структури проводилося у камері вакуумної установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери  $p \cong 10^{-4}$  Па). Для цього була використана система, 3D-модель якої наведена на рисунку 2.8. Нагрівачем виступали вольфрамова спіраль з дроту товщиною 0,3 мм або галогенна лампочка потужністю 100 Вт. Цей нагрівач розміщувався у корпусі з нержавіючої сталі з подвійним екрануванням.

Для вимірювання електропровідності застосовувалися електричні контакти телескопічного типу. Це дозволяло проводити дослідження безпосередньо від плівкового зразка, уникнувши потреби накладати додаткові контактні майданчики на поверхню підкладки. Це також допомогло зменшити теплові втрати, що виникають при використанні більших контактів прижимного типу, а також зменшити витрати ресурсів, матеріалів та часу для проведення експериментальних досліджень.

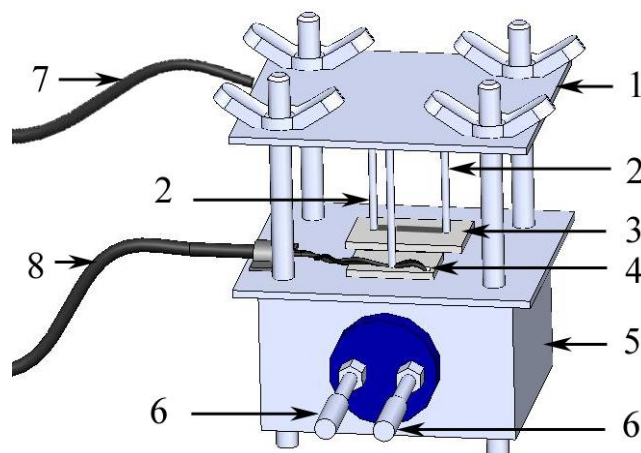


Рисунок 2.8 – 3D-модель системи нагрівач-зразок-електричні контакти:  
 1 – тримач електричних контактів для вимірювання опору; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка з нанесеним на неї плівковим зразком; 4 – термопара; 5 – корпус нагрівача; 6 – контакти нагрівача; 7 – дроти для вимірювання опору; 8 – дроти для вимірювання температури

Однією з ключових вимог до зразків для використання контактів телескопічного типу було точне дотримання їх геометричних розмірів. Цю вимогу було задоволено за допомогою масок з геометричними розмірами  $1 \times 10$  мм, які виготовлялися з нержавіючої сталі з високою точністю.

Після конденсації, плівкові шаруваті структури піддавалися термообробці відповідно до зазначеного протоколу, який передбачав чотири цикли "нагрівання ↔ охолодження". Перший цикл нагрівання включав інтервал відпалювання до 400 К. Під час кожного наступного циклу інтервал термообробки збільшувався на 100 градусів. У четвертому циклі інтервал термовідпалювання складав  $T_v = 300 - 700$  К.

На основі експериментальних даних були побудовані температурні залежності питомого опору  $\rho(T)$ . Термічний коефіцієнт опору ( $\beta$ ) обчислювався за даними другого циклу охолодження за формулою  $\beta = (1/R(300))(\Delta R/\Delta T)$ , де  $R(300)$  – початкове значення опору,  $\Delta T = 5$  К.

Контроль нагрівання зразків, запис даних (опір і температура) та їх обробка здійснювалися автоматизовано за допомогою програмно-апаратного комплексу, для якого була розроблена програма у середовищі графічного програмування LabVIEW. Програма мала багатовіконний інтерфейс. Керування параметрами термообробки, зчитуванням даних та роботою програмно-апаратного комплексу відбувалося через вікна програми. Для керування джерелом струму нагрівача використовувався релейний модуль ADAM-4068, а контроль температури здійснювався за допомогою терморпарі  $j$ -типу, підключеної до ПК через АЦП ADAM-4118.

Структурна схема автоматизованої системи для дослідження терморезистивних властивостей плівкових матеріалів наведена на рисунку 2.9а, а головне вікно програми LabVIEW – на рисунку 2.9б. На вкладках головного вікна розміщені елементи керування (для встановлення параметрів термообробки, отримання та обробки даних) і деякі елементи виведення інформації.

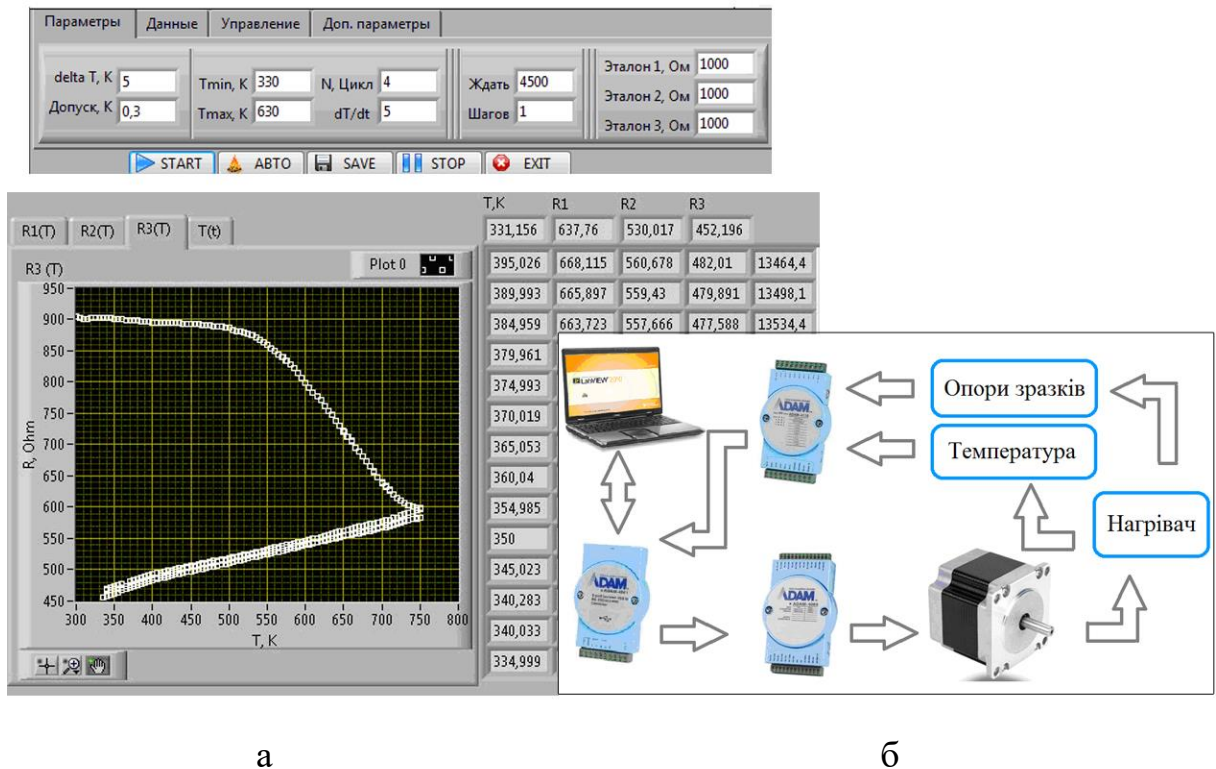


Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд головного вікна програми для автоматичного відпалювання зразків за схемою «нагрів - охолодження» (а) та структурна схема автоматизованої системи для дослідження терморезистивних властивостей плівкових матеріалів (б)

Вимірювання електричного опору проводилося з використанням чотирихточкової схеми, яка дозволяє уникнути впливу опірних з'єднань контактів на точність вимірювання. Для цього було використано 8-канальні 16-бітні сигма-дельта аналого-цифрові перетворювачі ADAM-4018 і ADAM-4118 [83, 84].

Для визначення опору кожного зразка був створений окремий вимірювальний контур, що базується на постійних резисторах високої точності. Такий підхід дозволяє досягти високої надійності та точності вимірювань, і враховує внесок додаткових опорів, що можуть виникнути в процесі вимірювання, наприклад, через контактні опори.

## 2.4 Методика проведення досліджень магніторезистивних та магнітних властивостей

Під час дослідження магніторезистивних та магнітних властивостей плівкових шаруватих структур були використані два типи підкладок: пластини полікристалічного ситалу з геометричними розмірами 10×10 мм та пластини монокристалічного кремнію, покриті захисним шаром нітриду кремнію.

Для вивчення температурних ефектів на магніторезистивні та магнітні властивості плівкових шаруватих структур, всі досліджувані зразки проходили термообробку згідно з наступною схемою: спочатку зразок піддавався нагріванню, потім підтримувався при заданій температурі протягом 15 хвилин, і на завершення охолоджувався до кімнатної температури. Процес термообробки здійснювався з використанням тієї ж системи, яка була використана для вивчення електропровідності. Використання мідного столика дозволило забезпечити рівномірний прогрів зразка, оскільки площа столика становила 20 см<sup>2</sup>. Цей рівномірний прогрів був досягнутий завдяки використанню екранів та обмеженому контакту даної конструкції зі стінками вакуумної камери. Контакт термопари був закріплений безпосередньо на ситаловій пластині того самого розміру, як і ті, на якій були сконденсовані досліджувані плівкові системи. Важливою особливістю було те, що геометричні розміри поверхні столика дозволяли розміщувати одночасно до 10 зразків. Це означало, що термообробка зразків однієї серії (загалом, як правило, 8 штук) проводилася за однаковими вакуумними і температурними умовами. Температура відпалювання зразків варіювалася в межах від 400 до 800 К, що дозволило детально проаналізувати вплив температурних ефектів на магніторезистивні властивості плівкових шаруватих структур, які були досліджені у даній роботі.

### 2.4.1. Магніторезистивний ефект

Для дослідження магніторезистивних властивостей свіжесконденсованих та термооброблених плівкових шаруватих структур проводилися експерименти за кімнатної температури ( $T = 300 \text{ K}$ ) з використанням чотириточкової схеми вимірювання електричного опору при наявності змінного магнітного поля. Магнітне поле створювалося за допомогою електромагнітів, а максимальна величина магнітної індукції  $B$  становила 600 мТл. Зразок, що досліджується, закріплюється на рухомому столику, що розташовується між осердями магніту. Конструкція столику дозволяє обертати зразок, змінюючи кут між його площиною та напрямком ліній магнітної індукції.

Ця конфігурація давала можливість проводити вимірювання в двох геометріях: поздовжній та поперечній. Для цього контакти, через які подавався струм (зазвичай  $I = 1 \text{ mA}$ ) та вимірювалась напруга, розташовувалися у взаємно перпендикулярних напрямках.

Для автоматизації процесу вимірювання була розроблена спеціальна програма та відповідна апаратна частина. Автоматизований комплекс включав в себе електромагніт, блок живлення для електромагніту, мультиметр для вимірювання опору, аналого-цифровий перетворювач, систему реле для зміни полярності магнітного поля та модуль повороту зразка. Процес вимірювання проводився в автоматизованому режимі, що дозволяло забезпечити точність та надійність досліджень. Детальніше про принцип роботи та процедуру вимірювань можна знайти у відповідній публікації [109].

Розрахунки величини магнітоопору проводилися за співвідношенням:

$$MO = \frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (2.4)$$

де  $R(B)$  – опір плівки при заданому полі;  $R(0)$  – опір плівки за відсутності зовнішнього магнітного поля.



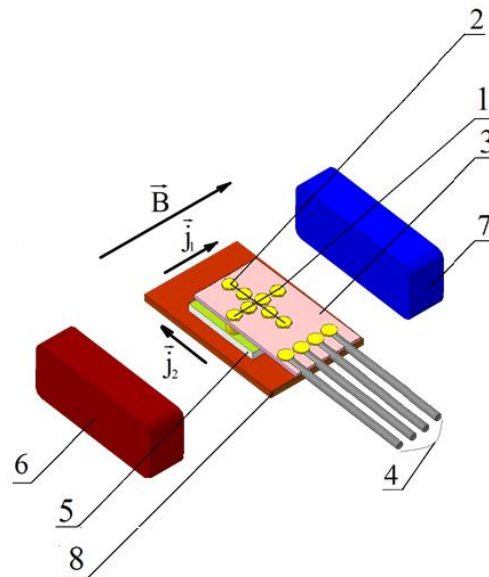


Рисунок 2.10 – Схематичне підключення контактів та розташування зразка по відношенню до полюсів магніту при вимірюванні магнітоопору у поздовжній та поперечній геометріях вимірювання: 1, 2 – притискні контакти; 3 – підкладка з притискними контактами; 4 – виводи для підключення омметра; 5 – досліджуваний зразок; 6, 7 – електромагніти; 8 – підкладкотримач

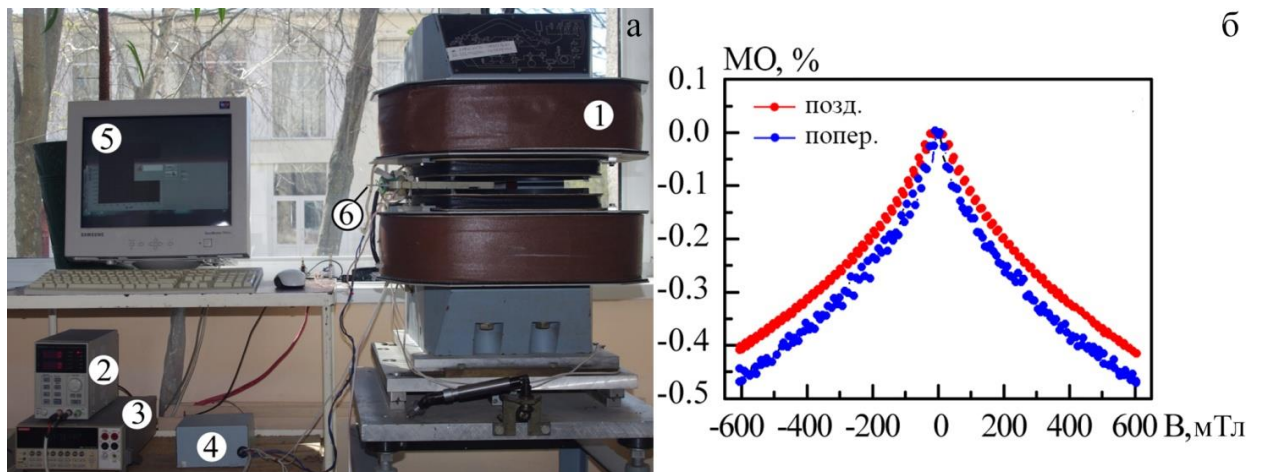


Рисунок 2.11 – Автоматизований комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей (а): 1 – електромагніти; 2 – блок живлення Korad KA3005P; 3 – мультиметр Keithley 2000D; 4 – блок реле-перемикачів; 5 – програмне середовище LabVIEW; 6 – модуль повороту зразка; приклад залежностей  $MO(B)$  (б)

## 2.4.2 Магнітні властивості

Дослідження магнітних властивостей плівкових шаруватих структур, які складаються з феромагнітних металів та діелектричних матеріалів, є важливим для їх практичного використання в пристроях спінтроники. Однак, дослідження нанорозмірних зразків може бути важким через малі значення намагніченості та необхідність точних вимірювань. Для цих цілей використовуються різні методи, такі як вібраційна магнітометрія (VSM), магнітометрія градієнту змінного поля (AGFM) та магнітометрія з використанням SQUID-технології (MPMS Quantum Design).

Один із приладів нового покоління – магнітометр на основі SQUID-технології (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS 3, виробництва Quantum Design, був використаний для додаткових досліджень магнітних властивостей плівкових шаруватих структур за низьких температур. Особливість цього методу полягає у використанні явища надпровідності, тому магніт розміщується в кріостаті з охолодженням гелієм. Цей підхід дозволяє проводити дослідження при низьких температурах, а також за великих значеннях магнітної індукції.

Для забезпечення високої чутливості дослідження використовується SQUID-коло, яке діє як детектор у зворотному зв'язку. Сигнал отримується у вигляді змінної вихідної напруги, яка пропорційна зміні магнітного потоку через детектувальну котушку. Для максимальної чутливості, досліджуваний зразок здійснює коливальні рухи зі сталою частотою, що дозволяє виміряти зміну магнітного моменту через детектувальну котушку. Система MPMS 3 також дозволяє контролювати магнітне поле у автоматичному режимі та виконувати вимірювання з різних напрямків.

Для наведених досліджень було використано магнітометр MPMS 3, який може опрацьовувати низькі температури (1,8 – 400 К), максимальну магнітну індукцію до 7 Т та вимірювати намагніченість з високою точністю (чутливість становить  $10^{-11}$  А·м<sup>2</sup>). Додатково, за допомогою системи

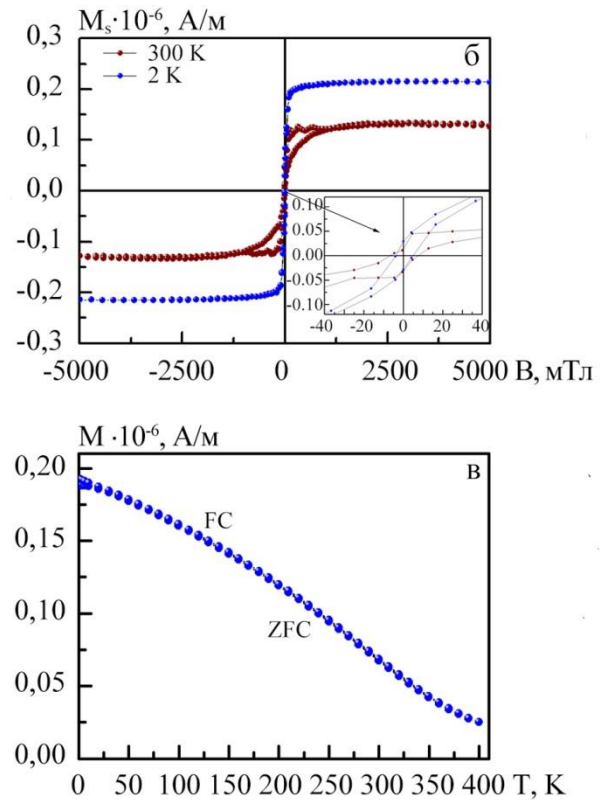
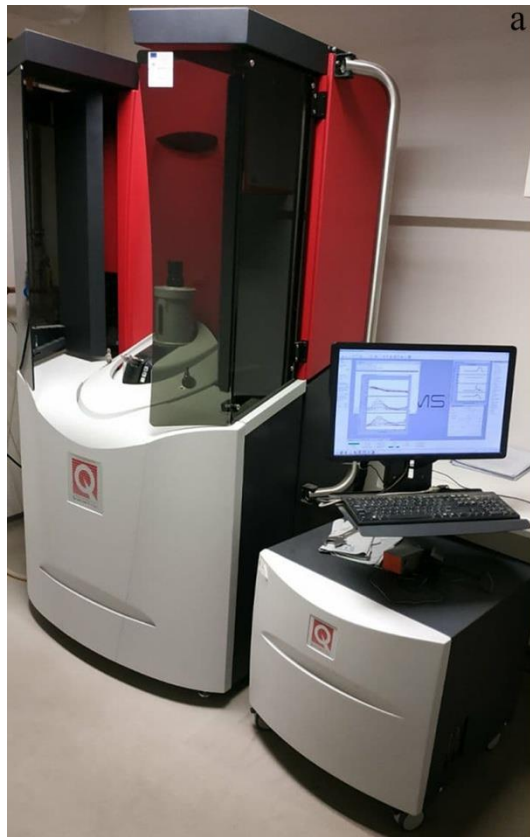


Рисунок 2.12 – Зовнішній вигляд SQUID магнітометра MPMS 3 (а) та приклади залежності намагніченості від індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля за паралельної орієнтації прикладеного магнітного поля при вимірюванні за температур 300 та 10 К (б)

горизонтального повороту зразка, можна отримувати дані щодо анізотропії магнітних властивостей у площині.

## Висновки до розділу 2

1. Згідно до поставлених задач під час проведення досліджень шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$ , впливу на їх електропровідність та магніторезистивні властивості умов термообробки, були застосовані наступні методи отримання та дослідження: почергова конденсація в технологічному вакуумі (установка ВУП-5М); метод кварцового резонатора для вимірювання та контролю в процесі конденсації товщини феромагнітних та діелектричних шарів; метод резистометрії при

дослідженні електрофізичних та магніторезистивних властивостей.

2. При дослідженні структурно-фазового стану та кристалічної структури були використані наступні методи: метод електроннографії, метод просвічуючої електронної мікроскопії, метод енерго-дисперсійного спектрального аналізу.

3. Для встановлення загальних закономірностей впливу товщини феромагнітних та діелектричних шарів шаруватих структур, сформованих на основі Fe та  $\text{SiO}_x$ , на їх електропровідність та магніторезистивні властивості за умов термообробки доцільно проводити комплексні дослідження електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових систем за умови ідентичних методів та умов осадження з подальшим термовідпалюванням.

### РОЗДІЛ 3

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe ТА SiO

### 3.1 Електропровідність та структурно-фазовий стан структурно-суцільних та острівцевих плівок Fe

Транспортні властивості тонких металевих плівок, у тому числі і електрична провідність, залежать не тільки від композиційного складу структур, що сформовані на основі феромагнітних та діелектричних матеріалів, але й від характеру кристалічної структури. Одним із ключових факторів, що спричиняють суттєву відмінність у електрофізичних властивостях структурно-несуцільних чи шаруватих плівкових зразків не тільки від властивостей масивних матеріалів, а й від властивостей одношарових структурно-суцільних плівок, можна вважати саме особливості їх кристалічної структури. Змінюючи співвідношення між ефективними товщинами феромагнітних та діелектричних металів в композиційних матеріалах можна реалізувати три основні режими провідності: металевий, перехідний та діелектричний [87]. При цьому для гранульованих систем феромагнітний метал – діелектрик з концентрацією атомів феромагнітної компоненти меншою за поріг перколяції, домінуючим механізмом провідності є тунелювання електронів.

Особливість методики формування шаруватих структур  $[Fe(d_{Fe})/SiO_x(d_{SiO_x})]_n/\Pi$  полягала у поступовому зменшенні ефективної товщини феромагнітного шару  $d_{Fe}$  при фіксованій ефективній товщині діелектричного  $d_{SiO_x}$ , щоб зафіксувати товщину  $d_{Fe}$  при якій відбувається перехід від шаруватої до гранульованої структури. Очікувалось, що даний перехід може спричинити зміну режиму провідності системи з металевого на діелектричний.

Оскільки, в даному випадку, електрофізичні властивості шаруватих

структур у значній мірі будуть залежати від структури та транспортних властивостей провідних феромагнітних шарів, то на першому етапі роботи були проведені дослідження структурно-фазового стану та температурної залежності питомого опору тонких плівок Fe з товщиною  $d \leq 20$  нм.

Рисунки 3.1 та 3.2 ілюструють мікроснімки кристалічної структури та дифракційні картини відповідно структурно-суцільної та острівцевої плівок Fe у свіжосконденсованому стані та після термовідпалювання за температури 800 К.

Порівняльний аналіз мікроснімків кристалічної структури для свіжосконденсованих плівок Fe з ефективними товщина  $d = 20$  нм (рис. 3.1 а) та 10 нм (рис. 3.2 а) показав наступне. Зразки з товщиною  $d > 10$  нм є структурно-суцільними та мають типову для плівок Fe дрібнодисперсну структуру з середнім розміром кристалітів  $L = 7 - 10$  нм. Згідно [88], для плівок тугоплавких металів, у т.ч. і для Fe, при конденсації за кімнатної температури, характерними є значне переохолодження та достатньо мала дифузійна рухливість атомів по поверхні підкладки. У наслідок цього у процесі конденсації одночасно відбувається утворення великої кількості критичних зародків малих розмірів, що у свою чергу спричиняє одночасне зростання великої кількості зерен. Це, власне, і спричиняє формування

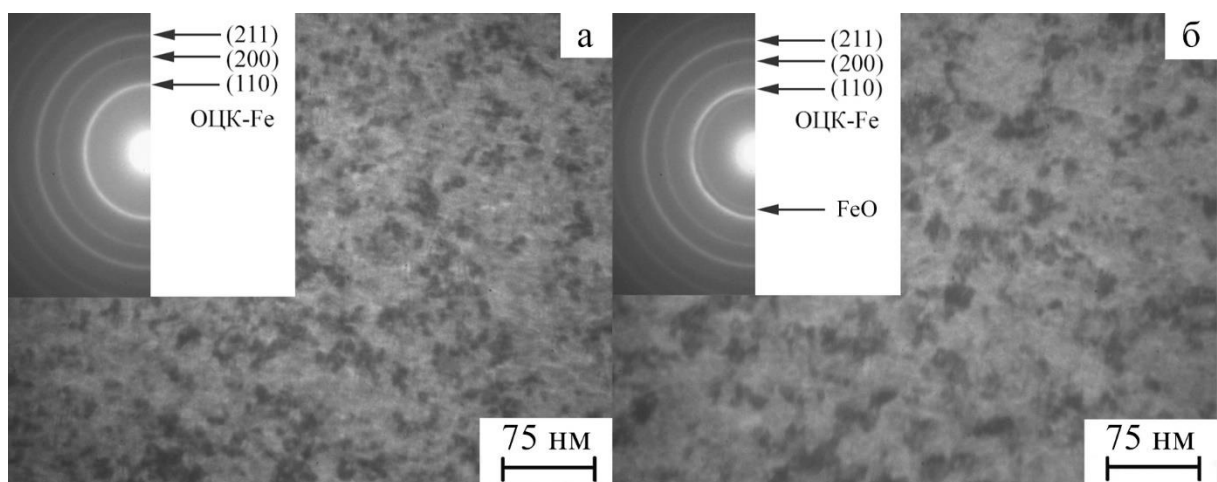


Рисунок 3.1 – Мікроснімки кристалічної структури та дифракційні картини (на вставках) структурно-суцільної плівки Fe(20)/П після осадження (а) та термовідпалювання за температури 800 К

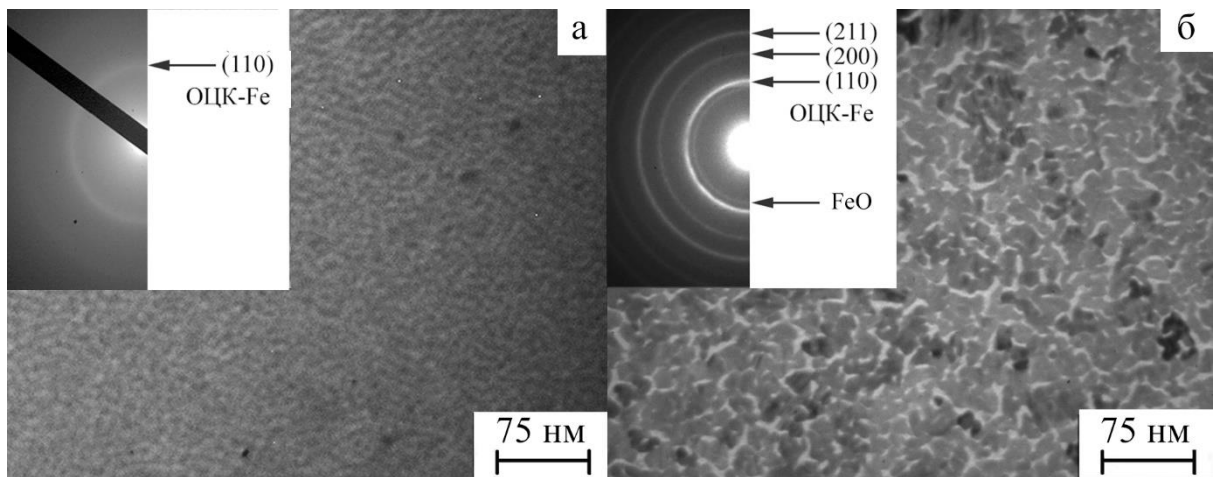


Рисунок 3.2 – Мікроснімки кристалічної структури та дифракційні картини (на вставках) острівцевої плівки Fe(10)/П після осадження (а) та термовідпалювання за температури 800 К

дрібнодисперсної структури. Також у роботі [89] зазначається, що для структурно-суцільних плівок Fe середній розмір зерен практично не залежить від товщини зразків.

Аналізуючи результати електронографічних досліджень, слід зазначити, що на дифракційних картинах фіксуються лінії (110), (200) та (220), що належать фазі ОЦК-Fe (вставка, рис. 3.1 а). Параметр ґратки становить величину  $a = 0,288 \pm 0,001$  нм, що згідно [90] відповідає табличним даними для масивних зразків ( $a_0$  (ОЦК-Fe) = 0,287 нм). Додаткові фази на електронограмах не були зафіксовані.

Зменшення ефективної товщини зразків до  $d \leq 10$  нм спричиняє зміни у кристалічній структурі зразків (рис. 3.2 а). Плівки мають нанорозмірну структуру з середнім розміром кристалітів, що не перевищує 5 нм. При цьому між наночастинками формуються діелектричні канали, що свідчить про те, що зразки є структурно несучільними. Можна вважати, що процес формування пліткових зразків  $d \leq 10$  нм, зупинився на проміжній стадії формування острівків. Отже можна зробити висновок, що плівки Fe за ефективної товщини меншої за 10 нм є острівцевими. Це спричиняє формуванню розмитої дифракційної картини, на якій чітко фіксується лише лінія (110), яка налужить ОЦК ґратці Fe (вставка, рис. 3.2 а).

У процесі високотемпературного відпалювання до температури  $T_b = 800$  К у кристалічній структурі структурно-суцільних (рис. 3.1 б) та острівцевих (рис. 3.2 б) плівок Fe спостерігаються наступні зміни. По-перше, слід зазначити, що відпалювання за температури 800 К зразків з товщиною  $d > 10$  нм спричиняє зростання середнього розміру кристалітів приблизно у 2,5 рази ( $L = 17 - 20$  нм). Це є результатом рекристалізаційних процесів, що відбуваються в процесі термовідпалювання. По-друге, термообробка зразків з ефективною товщиною до  $d \leq 10$  нм, призводить до коалісценції острівців та зростання середнього розміру кристалітів. У наслідок цього дифракційні кільця стають більш чіткими і фіксуються у більшій кількості. Хоча на мікроснімках кристалічної структури все ще наявні діелектричні канали, що свідчить про те, що зразки залишаються структурно несучільними. По-третє, не залежно від товщини досліджуваних зразків тонких плівок Fe, на електроннограмах фіксується лінія  $d_{111} = 0,246$  нм, що належить фазі FeO.

Попередні електроннографічні дослідження, проведені авторами робіт [91, 92], показали, що у залежності від умов осадження (температури підкладки, тиску газів залишкової атмосфери у вакуумній камері, швидкості осадження тощо), а також подальших умов термообробки, у плівках Fe можливе утворення щонайменше однієї з трьох оксидних фаз: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, характерні для системи (Fe-O). Хоча також слід зазначити, що інтенсивні процеси формування оксидних фаз відбуваються за температури обробки вищої за 1000 К. При цьому найчастіше фіксується лінії, що належать оксидам Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Для того, щоб проаналізувати як впливають зміни у структурно-фазовому стані на електротранспортні властивості тонких плівок з ефективними товщинами  $d > 10$  нм (структурно-суцільні зразки) та  $d \leq 10$  нм (острівцеві плівки), були досліджені температурні залежності питомого опору. Був обраний широкий температурний інтервал  $T_b = 300 - 800$  К. Також метою цих досліджень було визначення температури початку окислення плівок Fe ( $T_o$ ), яка згідно [93] є розмірно-залежною величиною.



На рисунку 3.3 а наведено приклад температурної залежності питомого опору для структурно-суцільної плівки Fe(20)/П. Аналізуючи дану залежність можна відзначити наступне. На гілці, що відповідає процесу нагрівання, можна чітко виділити три ділянки. Перша ділянка (температурний інтервал  $T_{\text{в}} = 300 - 550$  К) – зростання величини питомого опору при збільшенні температури відпалювання. Причиною цього зростання є зміни концентрації носіїв заряду, і, як наслідок, збільшення інтенсивності їх розсіювання при нагріванні провіднику. Друга ділянка (температурний інтервал  $T_{\text{в}} = 550 - 620$  К) – зменшення величини питомого опору при збільшенні температури відпалювання, що є наслідком рекристалізаційних процесів, що протікають у плівковому зразку під час температурної обробки. Третя ділянка (температурний інтервал  $T_{\text{в}} = 620 - 800$  К) – повторне зростання величини питомого опору збільшенні температури відпалювання, що є свідченням початку окислювальних процесів у плівковому зразку. На етапі охолодження, для всього температурного діапазону  $T = 300 - 800$  К, спостерігається металева температурна залежність величини  $\rho$ . Однак крива охолодження йде вище ніж крива нагрівання і як наслідок зразок після високотемпературної

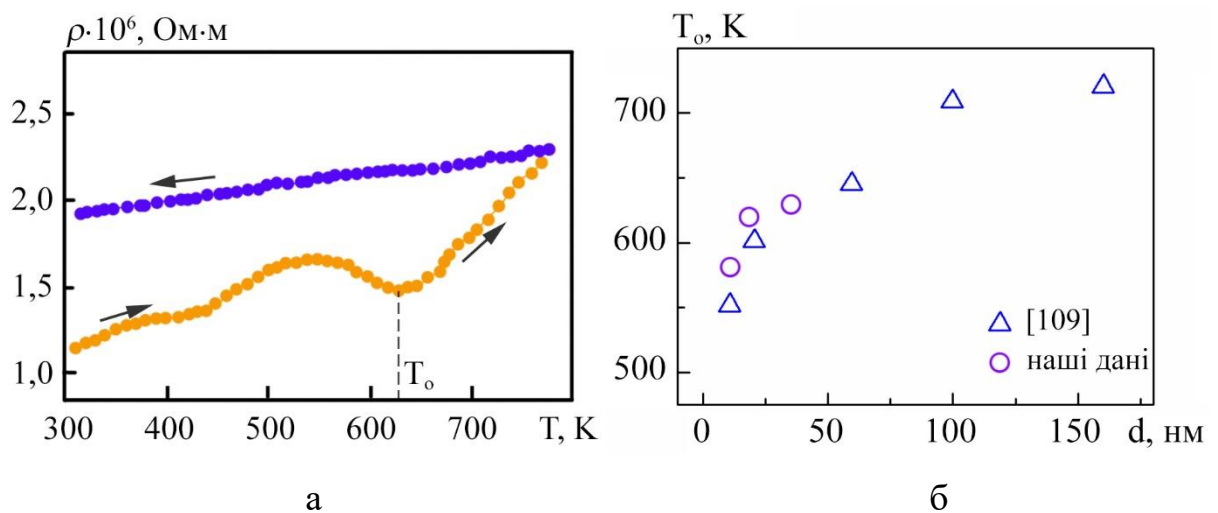


Рисунок 3.3 – Температурна залежність питомого опору структурно-суцільної плівки Fe(20)/П (а) та розмірна залежність температури початку окислення плівки  $T_0$ .

термообробки має питомий опір вищий за величину питомого опору у свіжосконденсовано стані.

Отримані нами дані щодо величини температури початку окислення  $T_o$  для інтервалу товщин  $d = 15 - 40$  нм підтверджують висновок, зроблений авторами роботи [93], стосовно того, що температура  $T_o$  залежить від товщини зразків (рис. 3.3 б). При збільшенні товщини плівки Fe з 15 до 160 нм відбувається збільшення даної критичної температури. Також авторами роботи [93] було показано, що перебудувавши розмірну залежність  $T_o$  в координатах  $T_o$  від  $d^{-1}$  можна визначити значення  $T_{o\infty}$ , температури, яка відповідає  $\lim_{d \rightarrow \infty} T_o$ , оскільки  $T_o = T_{o\infty} - \frac{a}{d}$ , де  $a$  – стала, що відповідає тангенсу кута нахилу залежності.

Для підтвердження зробленого висновку були проведені додаткові дослідження температурної залежності опору плівок Fe в інтервалі температур, що не перевищує температури початку окислення  $T_o$ . Так, наприклад, вимірювання залежності  $\rho(T)$  для зразка Fe(15)/П проводилося в інтервалі температур  $T_B = 300 - 600$  К (рис. 3.4 а). Аналізуючи температурну залежність, представлену на рисунку 3.4 а слід відмітити, що характер гілки нагрівання повністю узгоджується з теорією Венда для металів. Зокрема, на

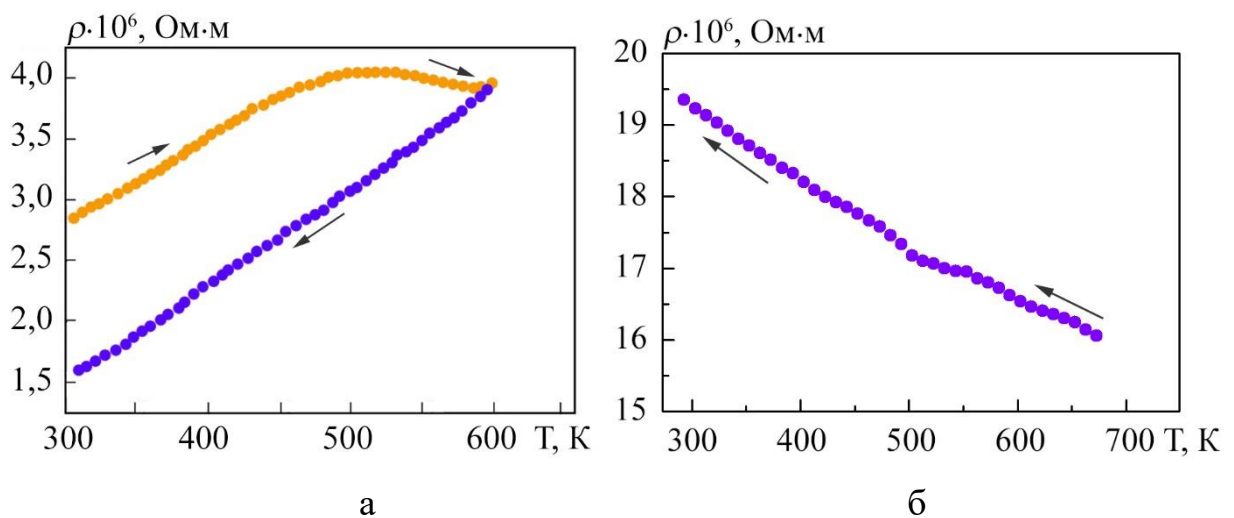


Рисунок 3.4 – Температурна залежність питомого опору структурно-суцільної плівки Fe(15)/П та острівцевої плівки Fe(10)/П

кривій нагрівання чітко можна виділити дві ділянки: перша відповідає температурному діапазону  $T_1 = 300 - 500$  К (характеризується плавним зростанням величини питомого опору зі зростанням температури), друга – температурному діапазону  $T_1 = 500 - 590$  К (зменшення величини питомого опору при подальшому зростанні температури, що пов'язано з процесами рекристалізації та заліковування дефектів). Гілка охолодження типова для структурно-суцільних плівок металів і характеризується зменшення величини  $\rho$  при зменшенні  $T$  за лінійним законом.

Однак, для зразків з ефективною товщиною  $d \leq 10$  нм, які згідно мікроскопічних досліджень мають острівцеву структуру, спостерігається зміна кута нахилу і характеру температурної залежності питомого опору (рис. 3.46). Для всього температурного діапазону  $T_B = 300 - 690$  К спостерігається зростання величини питомого опору при охолодженні. У літературі [94 – 97] неодноразово відмічалось, що електрофізичні властивості острівцевих плівок відрізняються від властивостей структурно-суцільних зразків. Зокрема, було показано, що питомий опір острівцевих плівок може бути на декілька порядків більший за величину питомого опору структурно-суцільних зразків. Крім того термічний коефіцієнт опору острівцевих плівок металів може бути як додатнім, так і від'ємним. При цьому спостерігається експоненціальна залежність електроопору від температури, що свідчить про активаційний механізм електропровідності. Саме такий неметалічний характер електропровідності, який є типовим для напівпровідників або аморфних матеріалів, реалізується у плівках Fe з ефективними товщинами  $d \leq 10$  нм. Провідність у даному випадку реалізується за рахунок термічно активованого тунелювання основних носіїв заряду (електронів) між окремими металевими острівцями, що розділені вакуумним прошарком. Той факт, що питомий опір острівцевої плівки зростає зі зниженням температури добре узгоджується з існуючими теоретичними моделями [98, 99]. Так, наприклад, згідно [98] питомий опір плівкового зразка з урахуванням того, що енергія активації тунелювання визначається в основному розмірами

острівців і шириною діелектричних каналів між ними та не залежить від роботи виходу електронів з металу, визначається за співвідношенням

$$\rho = \rho_0 (1 + \beta T) + C \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),$$

де  $T$  – абсолютна температура;

$k$  – стала Больцмана;

$E_a$  – ефективна енергія активації процесу провідності.

Також слід відмітити і збільшення величини питомого опору на порядок при переході від суцільної до острівцевої структури плівок. Так, для зразка Fe(15)/П, який є структурно-суцільним, питомий опір після термообробки дорівнює  $\rho = 1,6 \cdot 10^{-6}$  Ом·м, в той час як для острівцевої плівки Fe(10)/П питомий опір після термообробки становить  $19,8 \cdot 10^{-6}$  Ом·м.

Отже можна зробити висновок, що зменшення ефективної товщини зразків відбувається перехід від експоненціальної до металічної температурної залежності питомого опору, що пояснюється змінами у структурі зразків. Цей факт треба враховувати при підборі товщини феромагнітних шарів при формуванні багатошарових структур типу [Fe/І]<sub>n</sub>, де І – діелектричний матеріал. Також варто враховувати той факт, що перехід експоненціального до металевого характеру провідності в тонких плівках Fe може відбутися і безпосередньо у процесі температурної обробки. Коалесценція острівців, що відбувається у процесі відпалювання спричиняє утворенню електрично суцільної плівки, хоча при цьому вона може залишатися структурно-несуцільною.

Підсумовуючи, вища сказане, зазначимо, що визначення домінуючого механізму провідності є одним із ключових факторів, які дозволять коректно трактувати результати досліджень магніторезистивних властивостей багатошарових структур типу [Fe/І]<sub>n</sub>.

### 3.2 Структурно-фазовий стан шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$ [100-102]

Дослідження кристалічної структури та фазового стану шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  проводилося для систем з різними товщинами феромагнітних  $d_{\text{Fe}} = 4 - 10$  нм та діелектричних  $d_{\text{SiO}_x} = 2 - 5$  нм шарів.

На першому етапі визначалося як впливає зміна товщини феромагнітних шарів за сталої товщини діелектричних прошарків на структуру і фазовий стан шаруватих структур. Розглянемо результати цих досліджень на прикладі системи  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ .

На рисунку 3.5 наведені результати експериментальних досліджень кристалічної структури та фазового стану для системи  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за максимальної  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм та мінімальної  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм товщини феромагнітних шарів відповідно для двох станів: після конденсації та високотемпературної обробки за температури 800 К. У таблицях 3.1 та 3.2 наведені результати розшифровки електронограм.

За результатами досліджень кристалічної структури зразків до та після термообробки за температури 800 К будувалися гістограми (залежності  $N = f(L)$ , рис. 3.6) та визначався середній розмір зерен наночастинок феромагнітної компоненти ( $L_{\text{сер}}$ ) за співвідношенням [79]:

$$L_{\text{сер}} = \frac{N_1 \cdot L_1 + N_2 \cdot L_2 + \dots + N_n \cdot L_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}, \quad (3.2)$$

де  $L_i (i = 1, 2, \dots, n)$  – розмір наночастинок, що визначався за допомогою програмного забезпечення Altami Studio;

$N_i$  – кількість кристалітів.

Аналізуючи отримані результати слід зазначити наступне. Фазовий склад шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за товщини феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм (рис. 3.5а, табл. 3.1) відповідає ОЦК-Fe з параметром

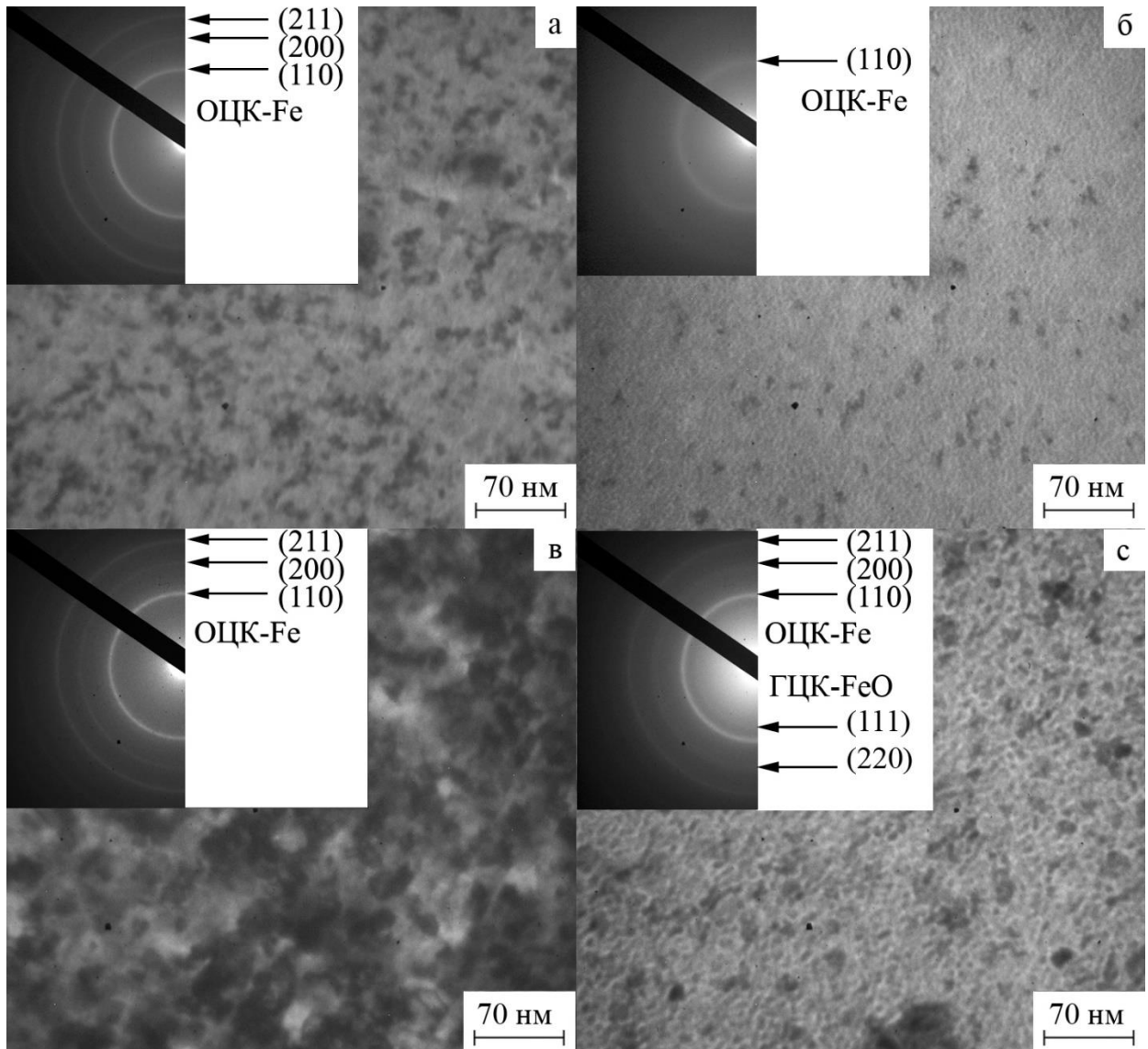


Рисунок 3.5 – Мікроснімки кристалічної структури (світлопольні зображення) та дифракційні картини шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\Pi$  за  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм (а, в) та 4 нм (б, г) після осадження (а, б) та термовідпалювання за температури 800 К (в, г)

Таблиця 3.1 – Розшифровка дифракційної картини шаруватих структур [Fe(10)/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/Π до та після термовідпалювання до  $T_b = 800$  К

№	Невідпалені				$T_b = 800$ К				$d_{hkl}^0$ , нм [91]
	$d_{hkl}$ , нм	hkl	фаза	$a_{hkl}$ , нм	$d_{hkl}$ , нм	hkl	фаза	$a_{hkl}$ , нм	
1	0,201	110	ОЦК-Fe	0,284	0,201	110	ОЦК-Fe	0,284	0,201
2	0,142	200		0,284	0,142	200		0,284	0,142
3	0,117	211		0,286	0,116	211		0,284	0,116
4	0,101	220		0,286	0,101	220		0,286	0,101
5	0,090	310		0,285	0,090	310		0,285	0,090
$\bar{a} = 0,285$ нм $\pm$ 0,001 нм				$\bar{a} = 0,285$ нм $\pm$ 0,001 нм					
$a_0 = 0,287$ нм				$a_0 = 0,287$ нм					

Таблиця 3.2 – Розшифровка дифракційної картини шаруватих структур [Fe(4)/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/Π до та після термовідпалювання до  $T_b = 800$  К

№	Невідпалені				$T_b = 800$ К				$d_{hkl}^0$ , нм [91]
	$d_{hkl}$ , нм	hkl	фаза	$a_{hkl}$ , нм	$d_{hkl}$ , нм	hkl	фаза	$a_{hkl}$ , нм	
1	-	-	-	-	0,246	111	FeO	0,429	0,247
2	0,201	110	ОЦК-Fe	0,284	0,200	110	ОЦК-Fe	0,283	0,201
3	-	-	-	-	0,147	220	FeO	0,429	0,151
4	-	-	-	-	0,142	200	ОЦК-Fe	0,284	0,142
5	0,116	211	ОЦК-Fe	0,284	0,116	211	ОЦК-Fe	0,284	0,116
$\bar{a} = 0,284$ нм $\pm$ 0,001 нм				$\bar{a} = 0,284$ нм $\pm$ 0,001 нм					
$a_0 = 0,287$ нм				$a_0 = 0,287$ нм					

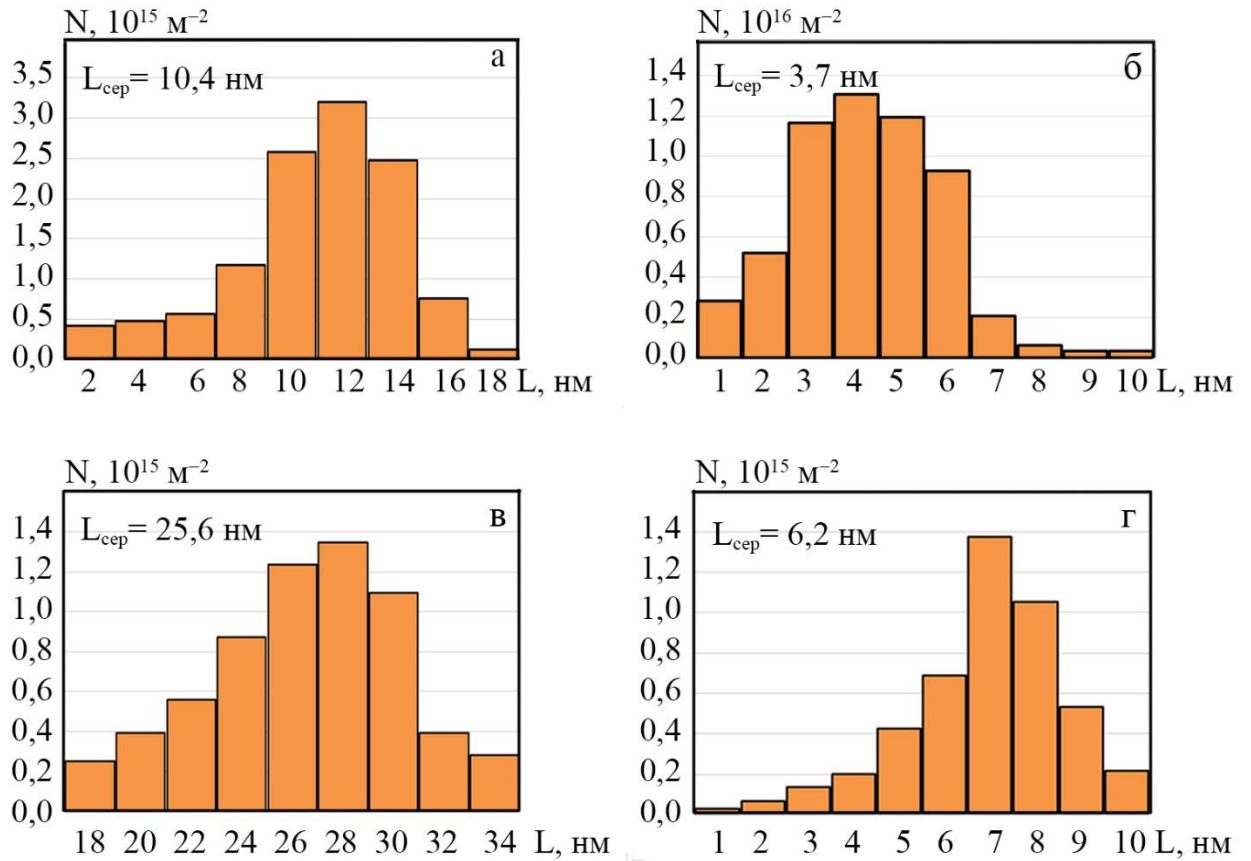


Рисунок 3.6 – Гістограми розподілу кристалітів за розмірами, побудовані за даними, отриманими методом просвічуючої електронної мікроскопії, для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за  $d_{\text{Fe}} = 10 \text{ нм}$  (а, в) та  $4 \text{ нм}$  (б, г) після осадження (а, б) та термовідпалювання за температури  $800 \text{ К}$  (г, д)



гратки  $a = 0,285$  нм, що відповідає табличним даним для масивного матеріалу  $a_0(\alpha\text{-Fe}) = 0,287$  нм [107]. Розмиті кільця на дифракційних картинах вказують на те, що частинки Fe мають нанорозмірний характер, що як було показано вище, є типовим для кристалітів даної фази. Підтвердження цього висновку є мікроснімки кристалічної структури зразків у свіжоконденсованому стані (рис. 3.5а). Порівнюючи мікроснімки кристалічної структури зразків  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  з даними для структурно-суцільних та острівцевих плівок Fe, слід зазначити, що кристалічна структура від шаруватих систем є наближеною до кристалічної саме структурно-суцільних плівок. Це говорить про той факт, що феромагнітні шари у системі, швидше за все є структурно-суцільними. Згідно розрахунків середній розмір наночастинок феромагнітної компоненти становить для зразків у свіжосконденсованому стані за максимальної товщини  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм становить величину  $L_{\text{сер}} = 10,4$  нм.

Проведення високотемпературної обробки за температури  $T_b = 800$  К не впливає на фазовий стан системи. Параметр гратки ОЦК-Fe не змінюється, залишається рівним  $a = 0,285$  нм. При цьому процес термовідпалювання стимулює процеси зростання середнього розміру феромагнітних наночастинок. Розрахункове значення їх середнього збільшується більше ніж у два рази і становить  $L_{\text{сер}} = 25,6$  нм.

Для свіжосконденсованих зразків з мінімальною ефективною товщиною феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм, на відміну від зразків з  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, на електроннограмах спостерігаються лише розмиті дифракційні максимуми, які можна інтерпретувати як лінії (110) та (211) (рис. 3.5б, таблиця 3.2), що належать ОЦК решітці. Більш детальний аналіз електроннограми зробити важко. У даному випадку можна зазначити, що структура таких тонкоплівкових зразків наближена до аморфної. Слід відзначити, що зменшення  $d_{\text{Fe}}$  з 10 до 4 нм спричиняє також і зміни у кристалічній структурі зразків. Про це свідчать мікроснімки кристалічної структури шаруватої структури  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ , що представлені на рисунку 3.5.б. У даному випадку зразок складається з наночастинок Fe

рівновісної форми, розділених діелектричними каналами  $\text{SiO}_x$ . Тобто структура є подібною до структури острівцевих плівок Fe. Середній розмір феромагнітних наночастинок дорівнює  $L_{\text{сер}} = 3,4$  нм (рис. 3.6.б), а ширина діелектричних каналів не перевищує 2 нм.

Таким чином можна зробити висновок, що при зменшенні ефективної товщини шарів феромагнітної компоненти  $d_{\text{Fe}}$  від 10 до 4 нм в системі  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  відбувається перехід від шаруватої до гранульованої структури. При цьому варто зауважити, що у випадку систем з максимальною  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, так і у випадку систем з мінімальною  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм товщиною феромагнітних шарів, діелектрична компонента перебуває у аморфному стані. Отже, ідентифікувати лінії, що відповідають діелектричній компоненті  $\text{SiO}_x$ , неможливо.

У процесі термообробки шаруватих систем  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  з мінімальною товщиною феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм, на відміну від систем з максимальною ефективною товщиною феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, відбуваються більш суттєві зміни як у фазовому стані, так і характері кристалічної структури (рис. 3.5г, табл. 3.2). Ці зміни полягають у наступному. По-перше, лінії на дифракційних картинах стають більш чіткими, а отже їх легко ідентифікувати. Після термообробки шаруватих систем  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за температури відпалювання  $T_b = 800$  К на дифракційних картинах фіксуються лінії (110), (200) та (211), що належать ґратці ОЦК-Fe (розрахункове значення параметру ґратки  $a(\text{ОЦК-Fe}) = 0,284$  нм). По-друге, на електронограмах також фіксуються дві додаткові лінії: (111) та (220), що належать оксидній фазі FeO. Причиною появи дифракційних кілець, які відповідають оксидній фазі, є інтенсивні окислювальні процеси, що відбулися у процесі високотемпературної обробки зразків. Отже, у шаруватих системах  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ , що пройшли термообробку за температури 800 К фазовий склад відповідає ОЦК-Fe + ГЦК-FeO.

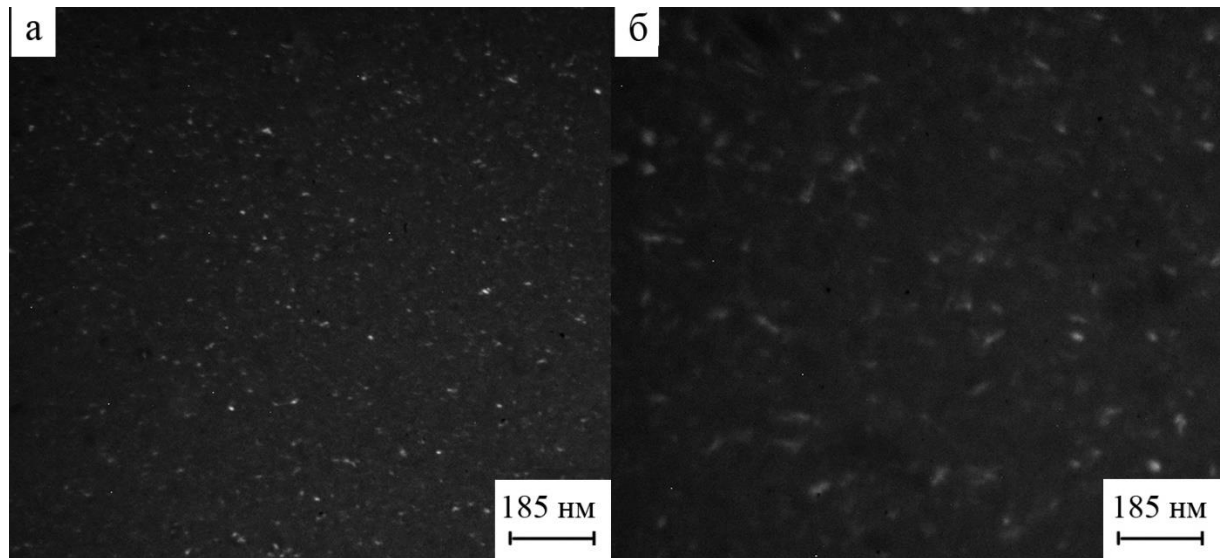


Рисунок 3.7 – Мікрознімки кристалічної структури (темнопольне зображення) шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм після осадження (а) та термовідпалювання за температури 800 К (б)

Аналізуючи мікрознімки кристалічної структури та для шаруватої системи  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  після термообробки (рис. 3.5в) відмітимо наступне. На мікрознімках можна виділити дві групи наночастинок феромагнітного матеріалу: із середнім розміром  $L_{\text{сер}} = 6,7$  нм (згідно гістограми розподілу наночастинок за розмірами, рис. 3.6в), що відповідають фазі ОЦК-Fe, розділених діелектричними каналами шириною 2 – 3 нм, та із середнім розміром  $L_2 = 20 - 30$  нм, що відповідають оксидній фазі ГЦК-FeO.

Додаткові дослідження кристалічної структури шаруватих систем  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ , проведені методом просвічуючої електронної мікроскопії в режимі «темнопольного зображення» (рис. 3.7) також свідчать про зростання середнього розміру феромагнітних наночастинок у процесі термообробки.

Зменшення товщини діелектричних шарів  $d_{\text{SiO}_x}$  з 5 до 2 нм не спричиняє змін у структурно-фазовому стані зразків (див. рис. 3.8). Для всієї серії зразків  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$  з ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм у зразках до та після термообробки за температури  $T_b = 800$  К фазовий стан залишається незмінним і відповідає ОЦК-Fe з параметрами ґратки  $a = 0,284 - 0,286$  нм.

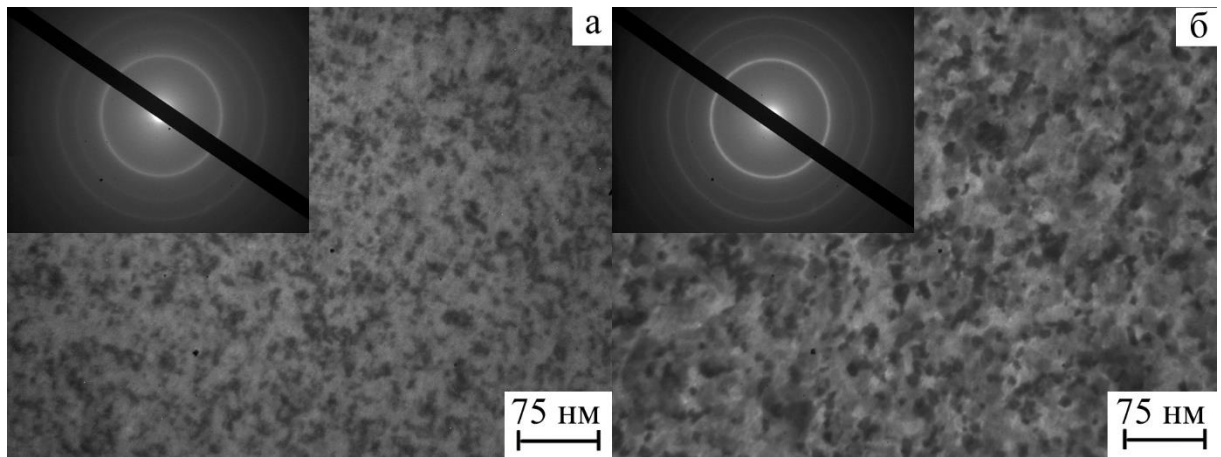


Рисунок 3.8 – Мікроснімки кристалічної структури (світлопольні зображення) та дифракційні картини шаруватої структури  $[\text{Fe}(6)/\text{SiO}_x(2)]_5/\text{П}$  після осадження (а) та термовідпалювання за температури 800 К (б)

Кристалічна структура є дрібнодисперсною. Середній розмір наночастинок феромагнітної компоненти не перевищує 10 нм і зростає у процесів термовідпалювання у 1,5–2 рази у залежності від товщини феромагнітних шарів.

### 3.3 Електропровідність шаруватих структур $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$ [101-106]

Аналіз структурно-фазового стану шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  показав, що системи з ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 2$  нм мають стабільний фазовий стан, тому спочатку були досліджена електропровідність саме такі зразки.

На рисунку 3.9 представлені температурні залежності питомого опору від температури для зразків  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5/\text{П}$  за  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм, 8 нм та 10 нм. Термостабілізація зразків проводилася в температурному інтервалі  $T_{\text{в}} = 300 - 700$  К. Характерною ознакою даних залежностей є типовий для металів хід. А саме, при нагріванні відбувається зростання питомого опору. Це свідчить про те, шари феромагнітного металу в системі  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  є електрично-суцільними для діапазону  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм. Внаслідок того, що діелектричні шари є надтонкими, то вони швидше за все є структурно-несуцільними.

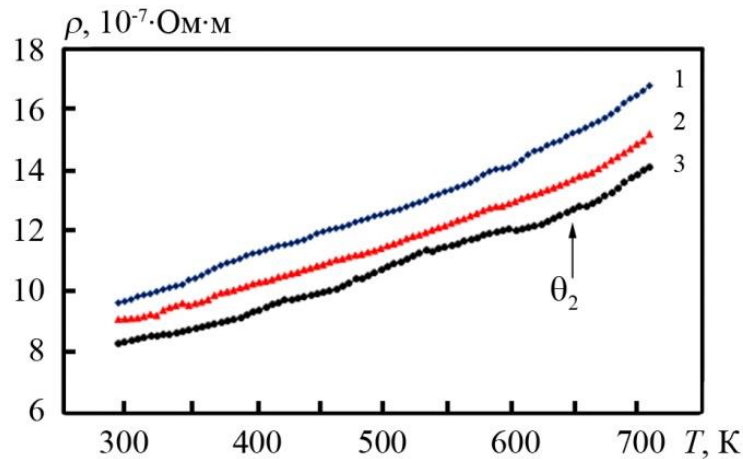


Рисунок 3.9 – Залежність питомого опору від температури для термостабілізованих при температурі 700 К шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5/\Pi$  за  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм (1), 8 нм (2) та 10 нм (3)

У результаті відбувається формування кластерної структури, що складається з феромагнітних острівців дотичних один до одного. Це у свою чергу спричиняє значне зростання ефективності процесів електроперенесення, та, як наслідок, а температурні залежності  $\rho$  мають характер типовий для металів.

Також, слід відміти, що на залежності  $\rho(T)$  можна чітко виділи дві ділянки. Перша відповідає інтервалу  $T_1 = 290 \text{ K} - \theta_2$  і пов'язаний з процесами розсіювання електронів провідності на дефектах кристалічної будови, межах зерен та межах поділу шарів (електрон-магنونна взаємодія). Друга ділянка відповідає інтервалу  $T_1 = \theta_2 - 700 \text{ K}$  і пов'язаний з високотемпературною електрон-фононою взаємодією [107].

Для зразків  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5/\Pi$  за  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм, 8 нм та 10 нм після конденсації величина  $\rho = (30-70) \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . У ході процесу термостабілізації до різних температур відзначається зниження питомого опору матеріалу, викликане заліковуванням дефектів у його кристалічній структурі (рис. 3.10). Після завершення процесу термостабілізації при температурі 700 К питомий опір матеріалу зменшується до  $(8-10) \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Важливо відзначити, що

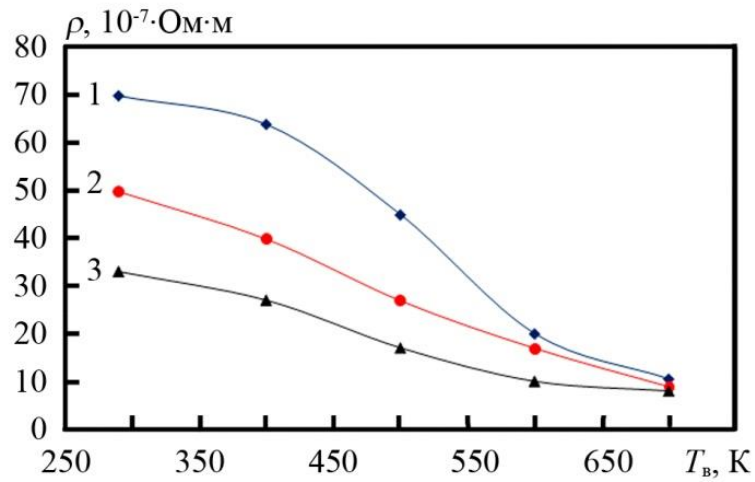


Рисунок 3.10 – Залежність питомого опору від температури відпалювання для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5/\Pi$  за  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм (1), 8 нм (2) та 10 нм (3)

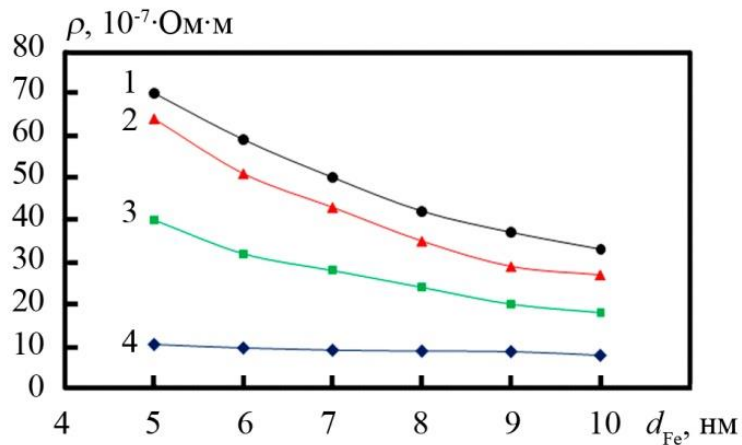


Рисунок 3.11 – Залежність питомого опору від ефективної товщини шарів Fe для свіжосконденсованої (1) та термостабілізованої при температурі 400 (2), 550 (3) та 700 К (4) шаруватої структури  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5/\Pi$

лише додатній термічний коефіцієнт опору спостерігався для всіх досліджуваних зразків.

Залежності величини питомого опору ( $\rho$ ) від ефективної товщини металевих шарів Fe ( $d_{\text{Fe}}$ ) наведені на рисунку 3.11. Дані розмірні залежності показують, що незалежно від температури термообробки величина питомого опору монотонно зменшується за  $d_{\text{Fe}}$ . Ми вважаємо, що це явище обумовлене розмірними ефектами, що реалізуються в нанорозмірних плівкових матеріалах. Причинами виникнення даних ефектів в електрофізичних властивостях, а саме зміни величин  $\rho$  та  $\beta$  при зменшенні ефективних товщин плівок, є виникнення додаткових механізмів розсіювання носіїв заряду: на зовнішніх поверхнях плівки та межах зерен.

Важливо зауважити, що фізичні властивості шаруватих плівок, які складаються із феромагнітного металу та діелектрика, істотно залежать не лише від товщини металевих шарів, але також від товщини діелектричних шарів. З цією метою були проведені дослідження структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$ , де фіксована товщина діелектричного шару збільшується до 5 нм, а товщина феромагнітних шарів варіюється в межах від 4 до 10 нм.

Розглянемо спочатку особливості залежності питомого електричного опору  $\rho$  від ефективної товщини шарів Fe  $d_{\text{Fe}}$  для шаруватої структури  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ .

На рисунку 3.12а представлені графіки залежностей питомого опору від ефективної товщини металевих шарів ( $d_{\text{Fe}}$ ) для структури  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$ . Як видно з графіка, величина питомого опору, як для свіжосконденсованих структур, так і для зразків, які були відпалені за температур 400, 500 та 800 К, зі збільшенням  $d_{\text{Fe}}$  монотонно зменшується. Для свіжосконденсованих структур величина  $\rho$  досягає свого максимального значення при  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм (мінімальна товщина металевих шарів для структур, що досліджувалися у даній роботі) і становить  $1,7 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Мінімум значення питомий опір досягає при  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, яке для термооброблених за 800 К структур

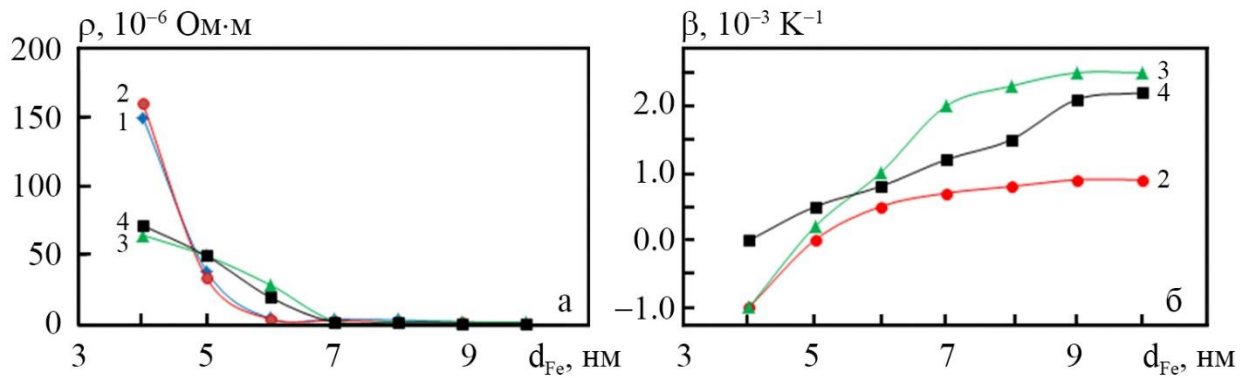


Рисунок 3.12 – Розмірна залежність питомого опору (а) та термічного коефіцієнту опору (б) для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  після конденсації (1) та термовідпалювання за температури 400 К (2), 500 К (3) та 800 К (4)

становить  $9 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Пояснити значні величини питомого опору навіть для зразків після термообробки за 800 К, можна тим, що в металеві шари шаруватої структури Fe/SiO мають нанокристалічну структуру. Як наслідок збільшується ймовірність розсіювання електронів провідності на дефектах і межах зерен [108, 109].

Для більш докладного аналізу режимів провідності в досліджуваних шаруватих структурах розглянемо розмірні залежності термічного коефіцієнта опору  $\beta(d_{\text{Fe}})$ , які представлені на рисунку 3.12б. Всі наведені залежності  $\beta(d_{\text{Fe}})$  проявляють монотонний характер, і значення ТКО зростають із збільшенням ефективної товщини ферромагнітних шарів. Важливо відзначити, що при значеннях  $d_{\text{Fe}}$  менше 5 нм для як свіжосконденсованих, так і для відпалених при температурах 400, 500, 600, та 700 К, ТКО набуває від'ємних значень. Виключенням є лише система  $[\text{Fe}(4)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$ , яка пройшла термостабілізацію в інтервалі температур  $T_b = 300 - 800$  К. Для даної системи значення термічного коефіцієнту опору стає близьким до нуля. Отже, підсумовуючи вище сказане, можна зробити висновок, що для розглянутих шаруватих структур у залежності від ефективної товщини металевих і діелектричних шарів, реалізуються три режими провідності. Перший це металевий режим провідності, що є



обумовлений провідністю через електрично та структурно-суцільні металеві шари (домінуючими механізмами провідності є розсіянням носіїв заряду на межах зерен, домішках і фононах). Другий це діелектричний режим провідність, що обумовлений процесами тунелюванням носіїв заряду між окремими ноночастинками феромагнітного металу через прошарок діелектрика. Реалізується в системах, в яких концентрація феромагнітної металевої фази становить значення менші порогу перколяції. Третій це У перехідний режим провідність, що представляє собою комбінацію обох вищеописаних механізмів - металевої провідності у металевих шарах і тунелювання між окремими металевими кластерами, розділеними тонким прошарком діелектрика. Особливістю даного режиму є можливість отримати як додатній, так і від'ємний ТКО.

Розглянемо особливості залежностей питомого опору від ефективної товщини діелектричних шарів  $d_{\text{SiO}_x}$  при фіксованій товщині металевих шарів ( $d_{\text{Fe}} = 5$  нм та  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм), що представлені на рисунку 3.13. Ці залежності, як для свіжосконденсованих структур, так і для структур, які були відпалені при температурі 800 К, також мають монотонний характер. Однак питомий опір зростає зі збільшенням товщини діелектричних шарів  $d_{\text{SiO}}$  і досягає значення  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Ом·м для плівок із  $d_{\text{SiO}_x} = 6$  нм та  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм (рис. 3.13а та 3.13 в, крива 1). Для структур з  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм величина питомого опору майже не змінюється при збільшенні діелектричних шарів і при  $d_{\text{SiO}_x} = 6$  нм становить  $10^{-5}$  Ом·м (рис. 3.13а та 3.13 в, крива 2). Відповідно величина коефіцієнта  $\beta$ , згідно даних наведених на рисунках 3.13в та 3.13г, зменшуються для всіх досліджуваних зразків при збільшенні товщини діелектричних шарів  $d_{\text{SiO}_x}$ .

Експериментальні та теоретичні дослідження, які були проведені, наприклад в роботі [110], показали, що для керметних плівок перколяційні параметри досить чутливі до різних аспектів топології провідної фази, таких як розмірність системи, розподіл наночастинок за розмірами, тенденція до формування специфічних структур і т. д. Відповідно, для шаруватих структур питомий опір та термічний коефіцієнт опору також будуть визначатися цими

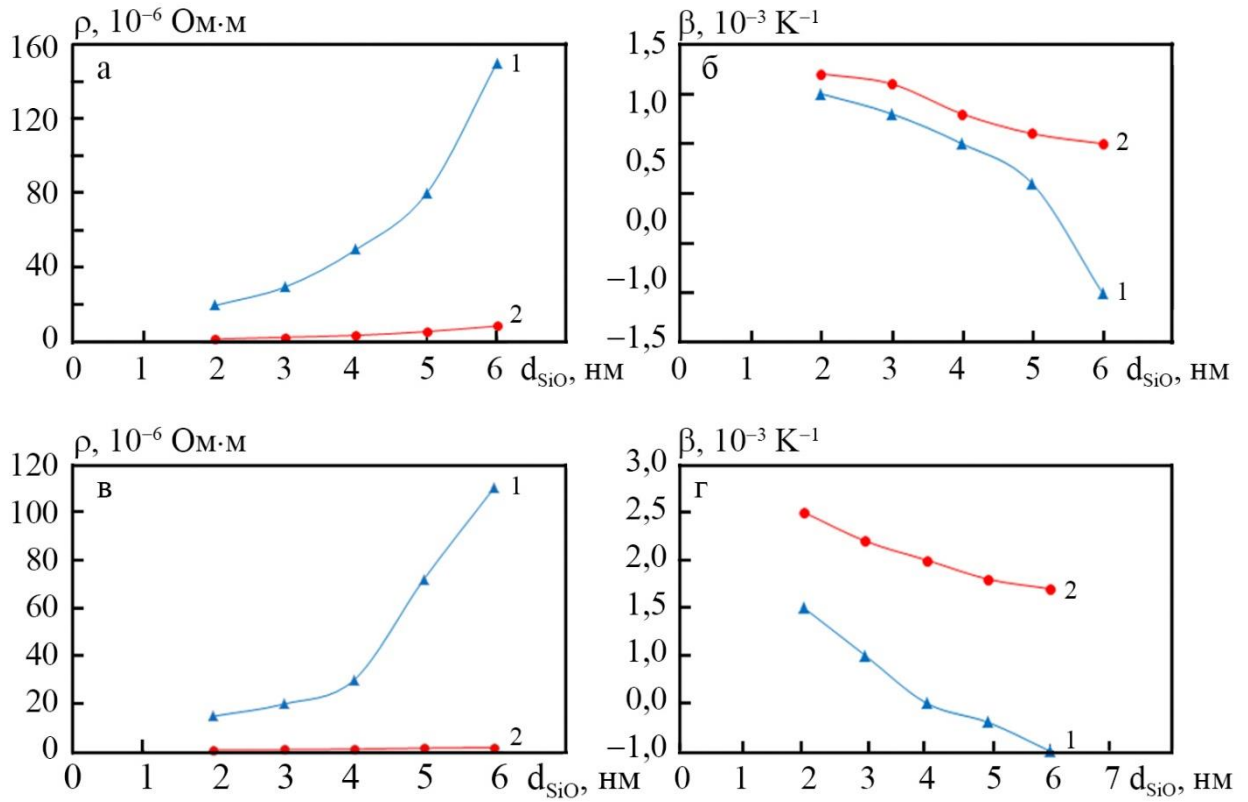


Рисунок 3.13 – Розмірна залежність питомого опору (а, в) та ТКО (б, г) для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  після конденсації (а, б) та термовідпалювання за температури 800 К (в, г): 1 –  $d_{\text{Fe}} = 5 \text{ nm}$ , 2 –  $d_{\text{Fe}} = 10 \text{ nm}$

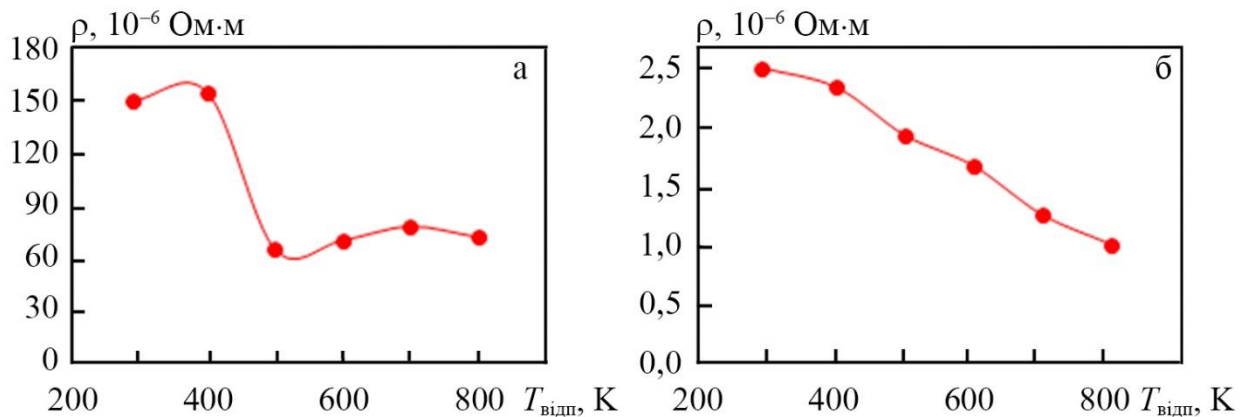


Рисунок 3.14 – Температурні залежності питомого опору для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за ефективної товщини ферромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 5 \text{ nm}$  (а) та  $10 \text{ nm}$  (б)

параметрами. Відмітимо, що проведення низь- чи високотемпературної обробки зразків можна вважати одним з найефективніших методів зміни цих параметрів. Тому були отримані залежності питомого опору та ТКО від температури відпалювання, які дозволяють зрозуміти як керувати властивостями шаруватих структур з точки зору їх практичного застосування.

На рисунку 3.14 наведені температурні залежності питомого опору для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  із різною товщиною шарів Fe та фіксованою товщиною діелектричних шарів ( $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм). Аналізуючи дані залежності, слід зазначити, що вже при термообробці зразків до 400 та 500 К відбувається незворотнє зменшення величини питомого опору для всіх систем, незалежно від ефективної товщини шарів Fe. Заліковування дефектів кристалічної структури спричиняє удосконалення кристалічної структури металевих шарів, що й стає причиною зазначеної поведінки залежності  $\rho(T)$ . При подальшому зростанні температури обробки зразків до 600 К для шаруватої структури  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  фіксується незначне зростання величини питомого опору. При цьому для шаруватої структури  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  величина питомого опору при збільшенні температури відпалювання продовжує зменшуватися.

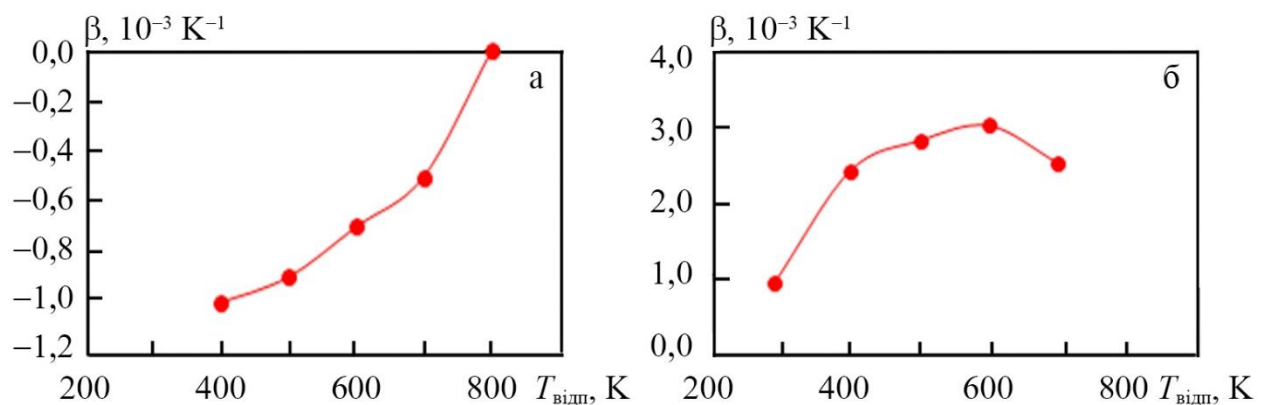


Рисунок 3.15 – Температурні залежності ТКО для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  за ефективною товщиною феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм (а) та 10 нм (б)

Зазначимо, що однією з причин, що зумовлює суттєве зменшення величини опору діелектричних шарів у процесі термообробки за температур  $T_b = 600, 700$  та  $800$  К є легування їх домішками. В той же час, причиною зростання величини  $\rho$  для тонкоплівкових зразків із тонкими шарами Fe ( $d_{Fe} < 5$  нм), у процесі термовідпалювання за температур  $T_b = 600, 700$  та  $800$  К, швидше за все є те, що металеві шари є структурно не суцільними. Підтвердженням цього твердження є реалізація діелектричного режиму провідності. Термообробка за низьких температур спричиняє вдосконалення кристалічної структури металевих кластерів. Наслідком цього є зменшення величини питомого опору. Збільшення температурного інтервалу обробки зразків до  $600$  К, швидше за все, викликає активізацію процесів коалесценції. Ці процеси обумовлюють збільшення як середніх розмірів феромагнітних кластерів, так і ширини діелектричних каналів між ними. Збільшення ширини діелектричних каналів спричиняє зменшення ймовірності процесів тунелювання електронів провідності між кластерами феромагнітними кластерами. В результаті цього питомий опір системи в цілому зростає.

Розглянемо тепер як впливає зміна товщини феромагнітних шарів на величину термічного коефіцієнту опору. Розмірні залежності величини  $\beta$  наведені на рисунку 3.15. Як видно з рисунка 3.15а, для систем, для яких характерним є діелектричний режим провідності, високотемпературне відпалювання до  $T_b = 800$  К приводить до того, величина ТКО набуває близьких до нуля значень. Це обумовлено реалізацією змішаного режиму провідності. Згідно [111] умова  $\beta = 0$  виконується для таких об'ємних наночастинок металевої фази та за таких температур відпалювання, за яких зрівнюються внески від металевої провідності кластерів і тунелювання.

Для того, щоб підтвердити, що в шаруватих структурах  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n/\text{П}$ , реалізуються різні механізми провідності була проаналізована температурна залежність електроопору (рис. 3.16). Електричний опір шаруватої структури  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(6)]_n/\text{П}$  в діелектричному режимі зростає при зниженні

температури (рис. 3.16а). Така поведінка добре узгоджується з теоретичними моделями, що описують механізм провідності острівцевих та керметних плівок (див., на приклад [112]). Зокрема, для аналізу експериментальних даних зручно використовувати наступне рівняння:

$$\ln \rho = 2(C/k_B)^{1/2} T^{-1/2} + const. \quad (3.3)$$

Згідно даної теорії основний внесок у провідність гранульованих та керметних плівок при високих температурах дає саме тунелювання між нанорозмірними гранулами, що розділені тонкими тунельними бар'єрами. В той же час за низьких температур провідність гранульованих та керметних плівок обумовлена тунелюванням між великими гранулами, що розділені широкими тунельними бар'єрами [113].

Перехід від експоненціальної до металевої залежності  $R(T)$  спостерігається у випадку коли ефективна товщина феромагнітних шарів  $d_{Fe}$  збільшується, а також у випадку коли товщина діелектричних шарів  $d_{SiO}$  зменшується. Причина такої зміни у характері температурної залежності опору полягає у формуванні електрично-суцільних шарів Fe. А саме,

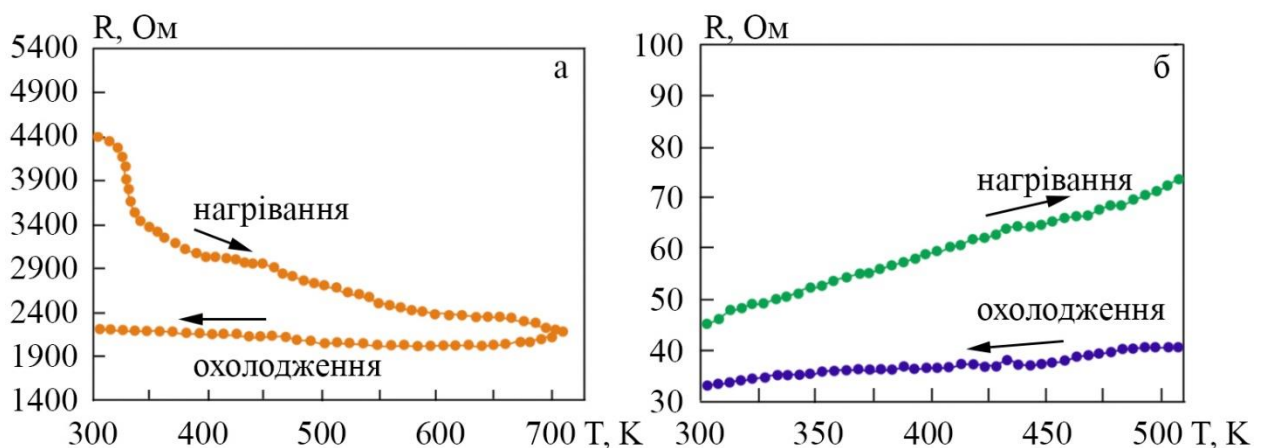


Рисунок 3.16 – Температурні залежності електричного опору для шаруватих структур  $[Fe(d_{Fe})/SiO_x(d_{SiOx})]_5/\Pi$ : (а)  $d_{Fe} = 5$  нм,  $d_{SiO} = 5$  нм; (б)  $d_{Fe} = 10$  нм,  $d_{SiO} = 5$  нм

металевий характер провідності спостерігається для зразків при  $d_{\text{Fe}} > 6$  нм. У даному випадку структура феромагнітних шарів складається із великих кластерів що контактують один з одним та формують провідний шар. При  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм, структурно-суцільні феромагнітні шари формуються безпосередньо на стадії конденсації. Даний висновок підтверджуються результати досліджень кристалічної структури зразків, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії.

### 3.4 Обговорення результатів

Особливості електронного транспорту гранульованих та шаруватих структур типу метал-діелектрик пов'язані з проявом наступних факторів. По-перше, нанометровий розмір феромагнітних наночастинок, що ізолюються діелектричними каналами, спричиняє появу ефектів макроскопічного квантування заряду та кулонівської блокади. По-друге, процес тунелювання електронів між частинками, який суттєво залежить від наявності дефектів і домішок у діелектричній матриці, визначає не тільки провідність системи та зміну її величини у широким межах при зміні концентрації металевої компоненти, але й за певних умов і температурну залежність провідності. У випадку якщо енергетичні рівні електронів на дефектах знаходяться поблизу рівня Фермі, то тунелювання набуває характеру резонансного тунелювання, яке залежить від температури. По-третє, велика різниця у провідності феромагнітних наночастинок і діелектричної компоненти призводить до виникнення порогу перколяції і проявляється у зміні характеру провідності при зміні концентрації металевої компоненти. При збільшенні концентрації металевих наночастинок прозорість тунельних бар'єрів між ними підвищується, що призводить до утворення кластерів, що проводять струм. За певної концентрації металевої компоненти розмір кластерів зростає настільки, що в області порогу перколяції провідність набуває металевого характеру. І останнє, якщо різниця енергій між дном зони провідності

діелектричної компоненти і енергією Фермі металевих наночастинок порівняна з величиною  $kT$ , то на електронний транспорт у гранульованій чи шаруватій структурі будуть впливати термічно активовані носії у зоні провідності.

Все вище зазначене приводить до того, що температурні залежності провідності шаруватих структур метал/діелектрик мають більш складний характер у порівнянні з аморфними матеріалами, напівпровідниками чи металами. А саме в системі феромагнітний метал-діелектрик, структура якої складається з феромагнітних наночастинок ізольованих у діелектричній матриці реалізуються два основних режими електронного транспорту: режим слабкого поля, коли електрична потенціальна енергія між наночастинками значно менша за термічну енергію ( $e\Delta V \ll k_B T$ ) та режим сильного поля, коли ця потенціальна енергія співрозмірна або навіть вища за термічну енергію.

У режимі слабкого поля поведінка електричного опору  $R$  при зміні температури описується в літературні [114, 115] у загальному випадку співвідношенням:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha, \quad (3.4)$$

де  $R_0$  та  $T_0$  – константи, що залежать від об'ємної частки металевої компоненти в діелектричній матриці;  $\alpha$  – експонента, що приймає різні значення у залежності від механізму провідності.

Неомічна поведінка очікується саме у високовольтному режимі ( $e\Delta V \gg k_B T$ ). Опір зразка у даному випадку буде змінюватися за законом:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_0}{E}\right),$$

де  $E$  – прикладене електричне поле;

$E_0, R_0$  – константи.

Дане співвідношення справедливе для режиму сильних полів напруженістю  $E$  близько  $10^4$  В/см та температурах менших за  $e\Delta V \gg k_B T$ .

Неомічний характер провідності у режимі сильних полів включає зміни магнітоопору як функцію електричного струму. У роботі [115] було показано, що сильна неомічна поведінка спостерігається у гранульованих плівках Fe-SiO<sub>2</sub> за кімнатної температури.

Для шаруватих структур [Fe( $d_{\text{Fe}}$ )/SiO<sub>x</sub>( $d_{\text{SiO}_x}$ )]<sub>5</sub>/П діелектричний режим провідності реалізується в системах із ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} < 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5 - 6$  нм за температурного інтервалу 290 – 700 К. Для встановлення механізмів, що спричиняють появу даного режиму використовують теоретичні моделі, що описують питомий опір гранульованих систем, запропоновані у роботах [116, 117].

Згідно моделі Sheng et al [118] відношення розміру наночастинок  $s$  до відстані  $d$  між ними є сталою величиною ( $s/d = \text{const}$ ). Як наслідок, експонента  $\alpha$  у співвідношенні (3.4), що описує температурну залежність електричного опору приймає значення 1/2. У той же час автори роботи [117] схиляються до думки, що найкраще експериментальні дані узгоджуються з розрахунковими при  $\alpha = 1/4$ , оскільки відношення  $s/d \neq \text{const}$  для отриманих ними експериментальних результатів для системи гранульованої системи Fe-SiO<sub>2</sub>. А отже тунелювання носіїв заряду може бути реалізовано і між не найближчими сусідніми наночастинами. На рисунку 3.17а показано шлях для електронів виходячи з уявлень про те, що тунелювання здійснюється лише між найближчими сусідами. Рисунок 3.17б ілюструє випадок коли для електрону провідності дозволеним є тунелювання до інших наночастинок, якщо відстань між ними та різниця енергій між станами  $i$  та  $j$  такі, що мінімізують опір  $R_{ij}$  (опір електронного тунелювання між станом  $i$  та станом  $j$ ).



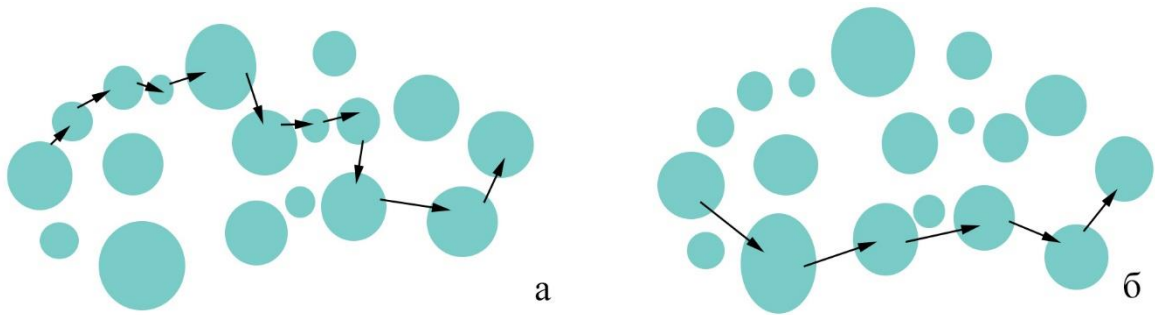


Рисунок 3.17 – Модель гранульованої структури для двох випадків: (а) відношення  $s/d \neq const$ , а тунелювання здійснюється тільки між найближчими сусідніми наночатинками; (б) тунелювання здійснюється коли відстань між наночастинками та різниця між енергетичними станами мінімізує опір  $R_{ij}$  [117]

Додаткові дослідження впливу прикладеної напруги на величину електричного опору, проведені авторами робіт [116, 117] для гранульованої структури Fe-SiO показали, що величина  $R$  завжди зменшується при збільшенні величини струму, що пропускається крізь зразок, або при збільшенні прикладеної напруги. У той же час локалізована довжина завжди збільшується при збільшенні величини струму, що пропускається крізь зразок, або при збільшенні прикладеної напруги. Отже, при описі транспортних властивостей в системі FM-I необхідно враховувати появу додаткових каналів тунелювання електронів по додатковим новим шляхам між наночастинками, що знаходять на більшій відстані. Саме це і призводить до збільшення відстані між двома станами  $i$  та  $j$ . При цьому кожен новий шлях стає довшим і спричиняє зростання електричного опору. Загальний опір системи падає, тому що нові шляхи з'єднуються як два паралельно підключені резистори, тобто визначається за співвідношенням  $1/R_{total} = 1/R_1 + 1/R_2$ , де  $R_1$  – опір першого шляху,  $R_2$  – відповідає додатковому шляху, що виникає при зростанні потенціалу. Також, важливо взяти до уваги, що  $R_2 > R_1$ . Рисунок 3.18 ілюструє характер тунелювання електронів провідності між наночастинками при активації нових паралельних шляхів протікання струму у зразку.

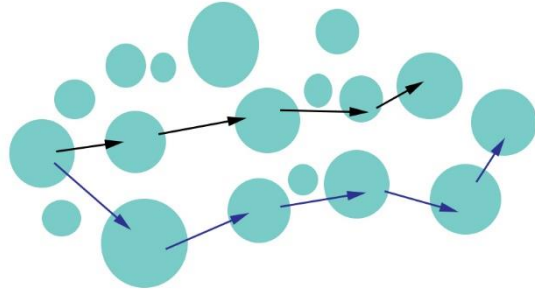


Рисунок 3.18 – Модель паралельних шляхів лише між не найближчими сусідніми наночастинками. Адаптовано з [117]

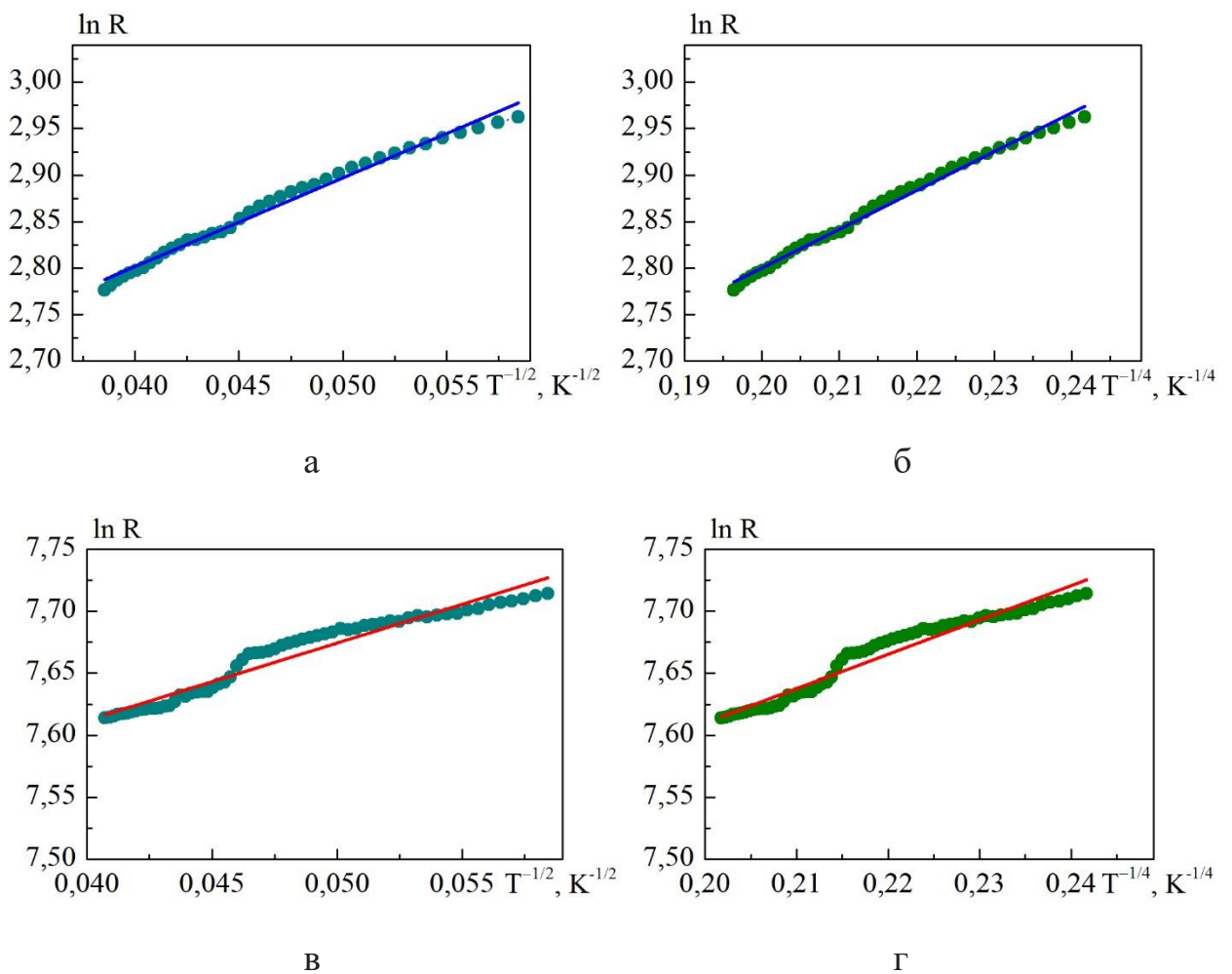


Рисунок 3.19 – Залежності  $\ln R$  від  $T^{-1/2}$  (а, в) та  $\ln R$  від  $T^{-1/4}$  (б, г) для острівцевої плівки Fe(10)/ $\Pi$  (а, б) та шаруватої структури  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(5)]_5/\Pi$  (в, г)

На рисунку 3.19 (а, в) наведені залежності  $\ln R(T^{-1/2})$  відповідно для острівцевої плівки Fe(10)/П та шаруватої структури [Fe(5)/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/П та апроксимаційні залежності побудовані з врахуванням реалізації термічноактиваційного механізму провідності. На позиціях (б) та (в) рисунку 3.19 наведені залежності  $\ln R(T^{-1/4})$  для острівцевої плівки Fe(10)/П та шаруватої структури [Fe(5)/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/П та апроксимаційні залежності побудовані з врахуванням реалізації стрибкоподібного механізму провідності за умови змінної довжини стрибка. Порівняльний аналіз отриманих результатів свідчить про те що апроксимаційна залежність за законом  $T^{-1/4}$  краще відповідає експериментальним даними ніж апроксимаційна залежність за законом  $T^{-1/2}$ .

### Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що фазовий стан шаруватої структури [Fe( $d_{\text{Fe}}$ )/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/П за товщини феромагнітних шарів  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм є однофазним і відповідає ОЦК-Fe. У процесі високотемпературної обробки до  $T_{\text{в}} = 800$  К змін у фазовому стані системи не відбувається. У той же час на дифракційних картинах для свіжесконденсованої шаруватої структури [Fe( $d_{\text{Fe}}$ )/SiO<sub>x</sub>(5)]<sub>5</sub>/П при товщині феромагнітного шару  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм спостерігаються лише розмиті дифракційні максимуми. Процес високотемпературної обробки за 800 К в системі фіксується двофазний склад: ОЦК-Fe + ГЦК-FeO.

2. Показано, що зменшення ефективної товщини металевих шарів  $d_{\text{Fe}}$  з 10 до 4 нм супроводжується переходом у структурі плівкових зразків від шаруватої, для якої середній розміром феромагнітних зерен  $L = 10 - 15$  нм до гранульованої, що складеться із феромагнітних наночастинок середнім розміром  $L = 3 - 4$  нм, які розділені діелектричними каналами шириною до 2 нм.

3. Металічний режим провідності реалізується для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(2)]_5$  при  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм у інтервалі температур  $T = 290 - 700$  К. Характерні ділянки, на яких реалізується електрон-магنونна ( $T_1 = 290$  К –  $\theta_2$ ) та високотемпературна електрон-фононна ( $T_2 = \theta_2 - 700$  К) взаємодії спостерігаються на температурних залежностях питомого опору. Розмірні ефекти спричиняють те, що величина питомого опору залежить від ефективної товщини металевих шарів ( $d_{\text{Fe}}$ )

4. Свіжосконденсовані та термовідпалені за  $T_{\text{в}} = 400, 500, 600$  та  $700$  К шаруваті структури  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\Pi$  при  $d_{\text{Fe}} < 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5 - 6$  нм характеризуються діелектричним режимом провідності в інтервалі  $T_{\text{в}} = 290 - 700$  К. Збільшення  $d_{\text{Fe}}$  до 5 нм спричиняє зменшення величини  $\beta$  за абсолютною величиною (залишаючись від'ємною наближається до нуля). При ефективних товщинах металевих шарів понад 6 нм незалежно від товщини діелектричних шарів спостерігається хід кривої  $\rho(T)$  з додатним значенням ТКО, що характерний для металів. Після термообробки за 800 К від'ємний знак температурного коефіцієнту опору зберігається лише для зразків з  $d_{\text{Fe}} = 3$  нм.

## РОЗДІЛ 4

### МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe ТА SiO<sub>x</sub>

Властивості функціональних елементів наноелектроніки чи спінтроніки, сформовані на основі композиційних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик, суттєвим чином залежать не тільки від розміру об'ємної концентрації та форми магнітних гранул, а також і від характеру розподілу їх в об'ємі провідної чи діелектричної матриці.

Магніторезистивні властивості магнітно-неоднорідних плівок, що складаються з феромагнітних металів (сплавів) та діелектричних матеріалів можуть значно відрізнятися від магніторезистивних властивостей гранульованих плівок, оскільки реалізуються різні механізми МО. Ці механізми є складними і наразі не до кінця не з'ясовані. Однак, однозначно встановлено, що саме механізми переносу заряду і спіну в острівцевих плівках та композитних матеріалах феромагнітний метал-діелектрик відіграють значну роль. Аналізуючи результати експериментальних досліджень магнітотранспортних властивостей подібних систем [8, 119, 120] відмітимо, що острівцеві плівки та композитні матеріали феромагнітний метал-діелектрик можуть, залишаються актуальними для вивчення в них різних механізмів магнітоопору з перспективою їх подальшого прикладного застосування. У той же час керметні плівки отримані методом одночасної конденсації феромагнітного металу та діелектрика мають ряд структурних особливостей. По-перше, формування структури з широким розподілом розмірів частинок (як правило фіксуються малі кристалічні області з діаметром близько 1 нм, середні розміром 3-5 нм та їх конгломерати). По-друге, мала рухливість оксидних кластерів призводить до уповільнення процесів коалесценції і рекристалізації металевих гранул. Як наслідок формуються композитні матеріали з діелектричною аморфною матрицею з відносно великим вмістом атомів феромагнітних металів. Такі структурні

особливості композитних матеріалів суттєво впливають на їх магніторезистивні властивості. Так, наявність функції розподілу розмірів феромагнітних частинок призводить до суттєвих відхилень залежності магнітоопору від намагніченості системи. Тобто, необхідно враховувати, що тунелювання здійснюється кількома перколяційними шляхами [121], кожен з яких характеризується своїм розміром частинки і своїм внеском до магнітоопору. В такому випадку з'являється багато незалежних параметрів підгонки, що значно ускладнює аналітичний опис магнітоопору. По третє, у керметних плівках досить складно змінювати розмір магнітних гранул, що значно ускладнює аналіз внеску від тунелювання високого порядку, яке може відбуватися пружньо і непружньо [122]. Тому на даний момент не існує чіткої теорії для кількісного описання такого типу тунелювання при високих температурах, тобто переносу електрону з збереженням спіну при тунелюванні високого порядку.

Враховуючи вище сказане, було запропоновано новий метод формування композитних матеріалів метал-діелектрик – вони формувалися методом пошарової конденсації з подальшою термообробкою, що дозволило отримати композитні матеріали з діелектричною аморфною матрицею без вмісту атомів феромагнітних металів, майже однаковим розміром магнітних гранул та зміною цих розмірів у разі необхідності. У цьому розділі наведені результати магніторезистивних досліджень шаруватих структур метал-діелектрик.

#### **4.1 Польові залежності магнітоопору шаруватих структур на основі Fe та SiO<sub>x</sub> та одношарових структурно-несуцільних плівок Fe [123-129]**

Розглянемо результати дослідження магніторезистивного ефекту у шаруватих плівкових системах [Fe/SiO<sub>x</sub>]<sub>5</sub>/П при товщинах  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 10$  нм. Відзначимо, що характер залежностей  $MO(B)$  та амплітуда

магніторезистивного ефекту для такого типу шаруватих структур буде визначатися їх структурою, яка буде залежати від ефективних товщин як прошарків  $\text{SiO}_x$ , так і магнітних шарів Fe. Аналізуючи дані наведені на рисунку 4.1 та рисунку 4.2 можна визначити інтервали  $d_{\text{Fe}}$  та  $d_{\text{SiO}_x}$ , у яких в шаруватих структурах Fe/SiO<sub>x</sub> спостерігався як додатній (величина опору зростає при збільшенні індукції зовнішнього магнітного поля), так і негативний (величина опору падає при збільшенні індукції зовнішнього магнітного поля) MR ефект.

Відмітимо, що анізотропний характер МО спостерігався для систем Fe/SiO<sub>x</sub> з відносно тонкими шарами діелектрику після конденсації, так і термооброблених за різних температур. Про це свідчить аналіз залежностей  $\text{MO}(B)$ , що представлені на рисунку 4.1. Величина поздовжнього та поперчного МО становила 0,05% за кімнатної температури. Пояснити такі малі значення MR ефекту можна виходячи з умов конденсації зразків. Тонкоплівкові феромагнітні метали при осадженні за кімнатної температури на аморфні підкладки з відносно великими швидкостями, характеризуються тим, що мають намагніченість меншу за намагніченість масивних зразків, хоча при цьому й залишаються магнітними. Внаслідок зменшення величини намагніченості відбувається значне зменшення величини AMR ефекту. Також важливим є той факт, що шаруваті структури  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  за  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм, що формуються на поверхні ситалової підкладки, яка є аморфною, у більшості випадків є структурно-несуцільними. У даному випадку можуть реалізуватися умови, за яких домінуючим є ізотропний MR ефект, прояв ив анізотропного ефекту – несуттєвий. Причиною виникнення ізотропного МО є спін-залежне тунелювання носіїв заряду між феромагнітними наностинками. У деяких випадках в системах  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  може бути реалізована суперпозиція спін-залежного тунелювання електронів та спін-орбітального розсіювання. Однак, у проведених в даній роботі дослідженнях, домінуючим є вплив анізотропного магніторезистивного, оскільки внаслідок того, що товщина  $d_{\text{SiO}_x}$  у 2 нм є досить малою, вже на стадії формування

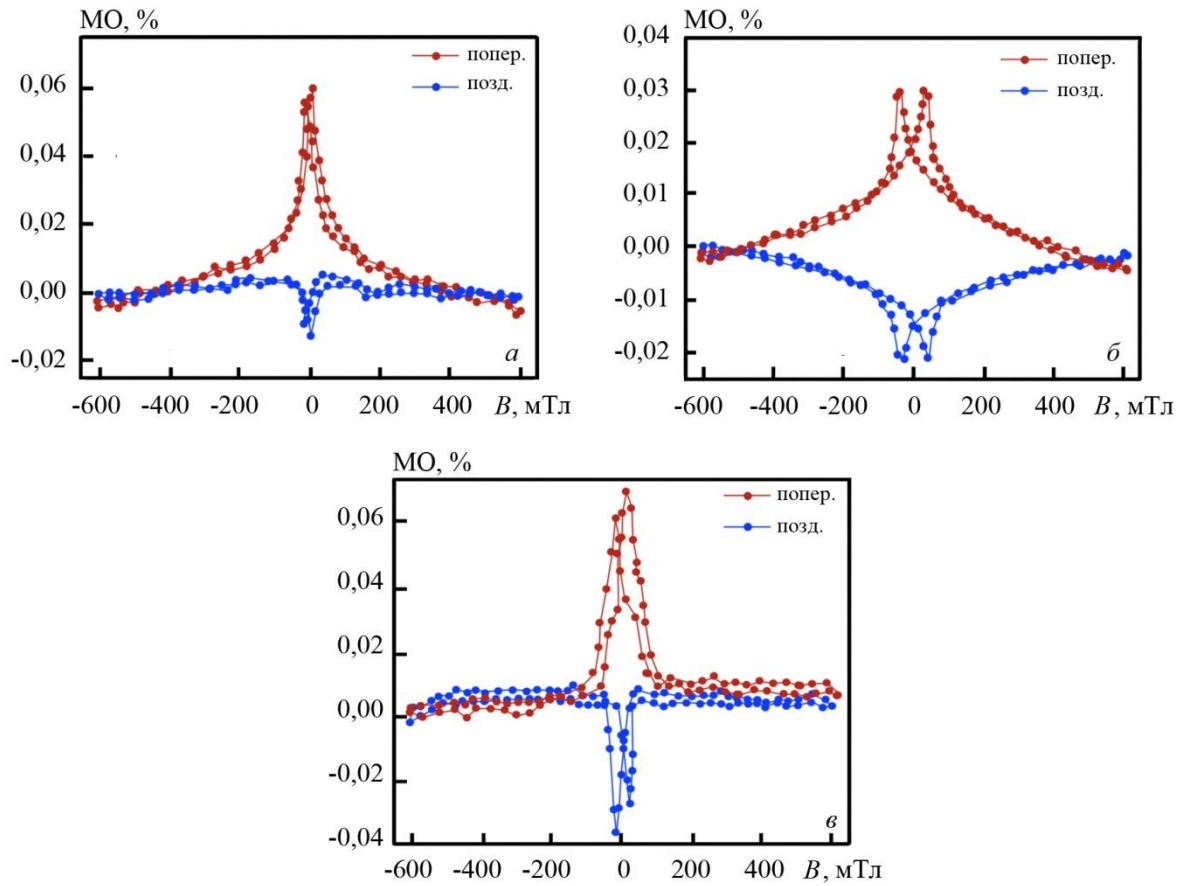


Рисунок 4.1 – Польові залежності поздовжнього та поперечного магнітоопору свіжосконденсованих (а) та відпалених за температур 500 (б) і 700 К (в) шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}_x(2)]_5/\text{П}$



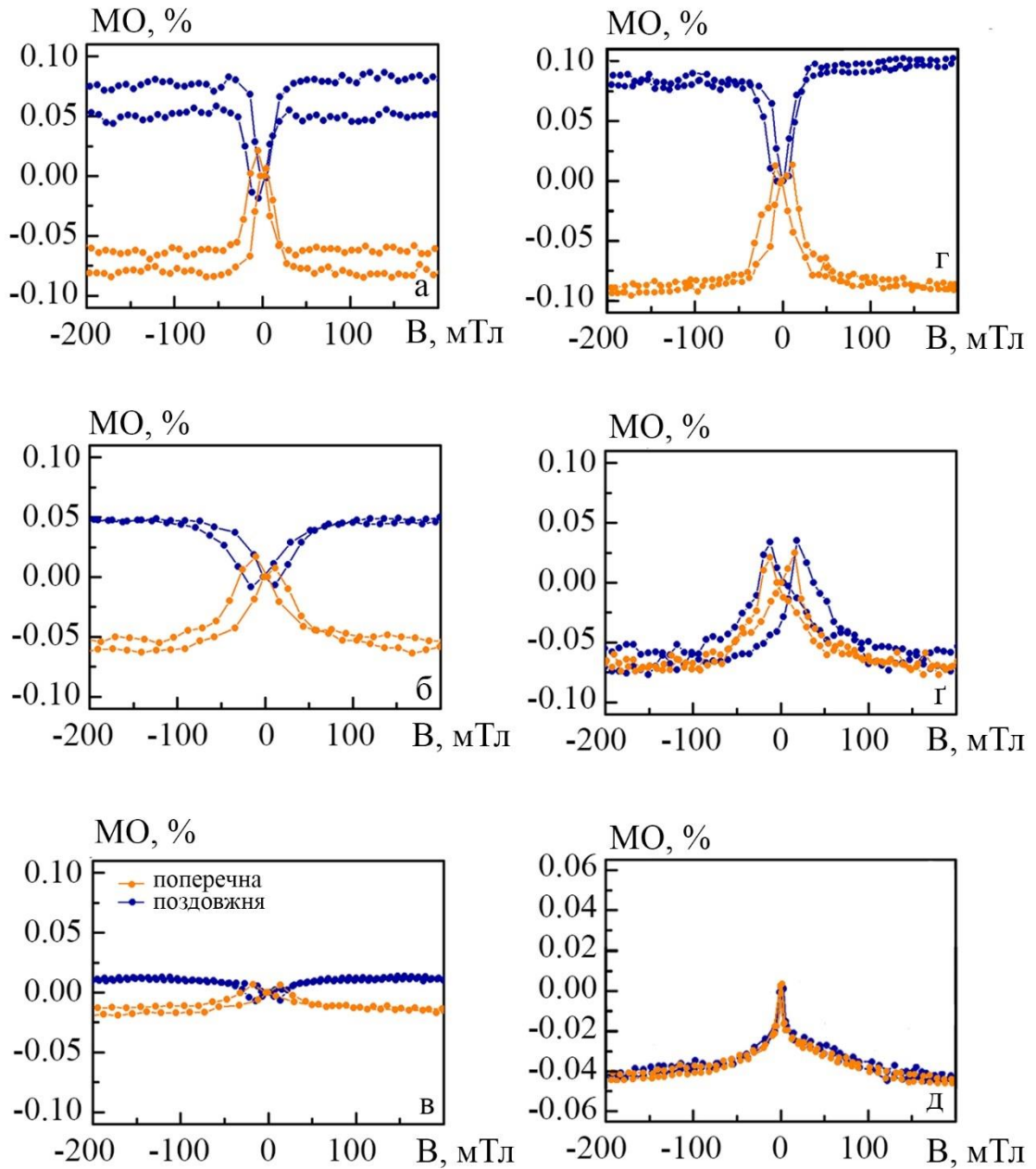


Рисунок 4.2 – Польові залежності магнітоопору для невідпалених (а-в) та відпалених за температури 400 К (г-д) шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  з різною товщиною шару Fe  $d_{\text{Fe}} = 9$  нм (а, г), 6 нм (б, г), та 4 нм (в, д)

зразків відбувається утворення кластерної структури із феромагнітних наночастинок, що дотикаються одно до одної. Відмітимо також, що характер МО не змінюється незалежно від температури відпалювання зразків. Зміни проявляються лише у зміна величини прикладеного магнітного поля, за якої відбувається насичення залежностей  $MO(B)$ . Так для зразків, відпалених за 500 К (рис. 4.1б) насичення відбувається у полях більших, ніж для шаруватих структур після конденсації та високотемпературної обробки за 700 К. Також можна відзначити, що для зразків після термообробки за 500 К спостерігається і падіння (у 1,5 – 2 рази) амплітуди магніторезистивного ефекту. У випадку відпалених за 700 К, до збільшення величини МО та зменшення поля насичення, найімовірніше призводить інтенсифікація окислювальних процесів та збільшення розмірів феромагнітних наночастинок.

Відзначимо, що магнітовпорядкованих зразків, магнітоопір залежить від величини та орієнтації спонтанної намагніченості та відображає магнітний внесок у розсіювання носіїв заряду. Причиною реалізації анізотропного магніторезистивного ефекту у феромагнітних матеріалах слід вважати процеси взаємодії електронів провідності із зовнішніми електронами, спінові моменти яких спричиняють спонтанну намагніченість [130]. Крім того, важливою особливістю магнітовпорядкованих матеріалів є наявність у них кривої намагнічування та петлі гістерезису [130]. Отже, досліджувані нами шаруваті структури  $[Fe/SiO_x]_n$  за ефективних товщин  $d_{Fe} = 5 - 10$  нм та  $d_{SiO_x} < 3$  нм, характеризуються гістерезисом магнітоопру при циклічній зміні індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля. У даному випадку, згідно з [131], основними причинами гістерезису є затримка зміщення меж між доменами (незворотне зміщення), незворотне обертання спонтанної намагніченості та затримка утворення і росту зародків перемагнічення. Крім того відмітимо, що для всіх досліджуваних шаруватих структур  $[Fe/SiO_x]_n$  амплітуда анізотропного МО не перевищує 0,1%, причиною чого є відсутність структурно суцільних діелектричних шарів.

Отже, такий плівковий зразок можна розглядати як одношарову плівку Fe з ефективною товщиною  $5d_{\text{Fe}}$  із включенням острівців  $\text{SiO}_x$ .

Рисунок 4.2 ілюструє дані досліджень магніторезистивних властивостей шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  після конденсації за товщин  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 10$  нм. Для всіх зразків із  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 4$  нм і незалежно від товщини шарів Fe фіксується анізотропний магнітоопір, характерний для однорідних феромагнітних матеріалів, причиною якого є спин-орбітальна взаємодія. Для всіх зразків характерний магніторезистивний гістерезис. Насичення польових залежностей МО відбувається в полях 50 – 100 мТл залежно від товщини шарів Fe. Такі свіжосконденсовані структури складаються з електрично-суцільних шарів Fe. Також при  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 4$  нм діелектричні шари можуть бути структурно несцільними, що приводить до формування «нескінченного» феромагнітного кластера. Величина АМО при кімнатній температурі для таких зразків не перевищує 0,05%. Для структур з  $d_{\text{Fe}} = 6 - 10$  нм величина анізотропного магнітоопору складає 0,08 – 0,1%. Відносно малі значення АМО можна пояснити великою дефектністю свіжосконденсованих шарів Fe, що може приводити до зменшення їх намагніченості [131]. До зменшення намагніченості, порівняно з масивним Fe, приводять і малі ефективні товщини шарів. Зменшення намагніченості у даному випадку і визначає малі значення АМО.

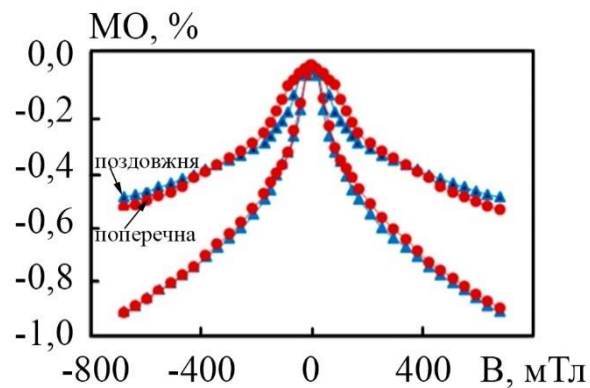


Рисунок 4.3 – Залежність негативного поздовжнього та поперечного магнітоопору від індукції магнітного поля для свіжосконденсованих плівок Fe (1 –  $d = 5$  нм; 2 –  $d = 7$  нм)

Для більш кращого розуміння причин особливостей магніторезистивних властивостей шаруватих структур розглянемо результати дослідження одношарових структурно-несуцільних плівок Fe сконденсованих на шар  $\text{SiO}_x$ .

Для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  перехід від анізотропного характеру магнітоопору до ізотропного спостерігався при зменшенні  $d_{\text{Fe}}$  до 4 – 8 нм (рис. 4.3). Залежності  $\text{MO}(B)$  характеризуються відсутністю гістерезису, при цьому спостерігається їх співпадіння у поздовжній і поперечній геометріях. Комплексний аналіз даних результатів з результатами електронно-мікроскопічних досліджень, показав, що можливою причиною такого є те, що структура плівок Fe після конденсації з товщинами 5 – 10 нм складається з феромагнітних кластерів, що дотикаються один до одного. Можна вважати таку структуру перехідною від острівцевого стану до структурно-суцільного. Це призводить до того, що ймовірність процесів електроперенесення по металічних областях значно зростає. При цьому в інтервалі температур  $T = 150\text{-}300$  К може фіксуватися металічний характер для залежності  $R(T)$  таких плівкових зразків. Це свідчить про те що плівкові зразки електрично суцільні. Для структурно суцільних феромагнітних плівок, мав би спостерігатися анізотропний МО, особливістю якого є залежність знаку магніторезистивного ефекту від взаємної орієнтації густини струму та індукції магнітного поля. Однак, на отриманих нами польових залежностях, не спостерігалось ні зміни знаку ефекту, ні зміни форми магніторезистивної петлі при зміні напрямку вектору індукції зовнішнього магнітного поля. А це свідчить про те що характер домінуючого ефекту не є анізотропним. Ймовірно переважаючим механізмом реалізації магніторезистивного ефекту може бути спін-залежне тунелювання носіїв заряду між феромагнітними наночастинками, оскільки саме для такого механізму не важливою є взаємна орієнтація густини струму і вектора індукції магнітного поля [58]. На нашу думку, в шаруватих структурах  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  за  $d_{\text{Fe}} = 4 - 8$  нм, реалізується суперпозиція двох механізмів переносу заряду: спін-орбітального

розсіювання та спін-залежного тунелювання. В таких структурах, шари  $\text{SiO}_x$  перешкоджають прямому феромагнітному обміну між сусідніми феромагнітними наночастинками, але при цьому допускають тунелювання між ними. Ймовірність тунелювання носіїв заряду між сусідніми наночастинками буде залежати від взаємної орієнтації між їх магнітними моментами, а також чутлива до прикладеного зовнішнього магнітного поля. Ймовірність тунелювання електронів максимальна за умови, що магнітні моменти сусідніх наночастинок зорієнтовані паралельно, і відповідно мінімальна – за умови антипаралельної орієнтації.

#### **4.2 Вплив температури відпалювання на магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі Fe та $\text{SiO}_x$ та одношарових структурно-несуцільних плівок Fe**

Відомо, що термічна обробка є ефективним методом впливу на мікроструктуру та фізичні властивості тонкопліткових зразків. Морфологічні зміни структури приводять до зміни величини і характеру магнітоопору. Розглянемо тепер вплив умов вакуумної термообробки на магніторезистивні властивості досліджуваних структур.

Після термомагнітної обробки зразків з  $d_{\text{Fe}} = 4 - 6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм при  $T_{\text{відп}} = 400$  К фіксуються ізотропні польові залежності МО, отримані при вимірюванні в поздовжній і поперечній геометріях. Також на залежності  $\text{МО}(B)$  характеризуються відсутністю гістерезису. Величина негативного ізотропного МО при кімнатній температурі вимірювання складала 0,05 – 0,1%. Вказані особливості свідчать про те, що вплив анізотропії МО не є суттєвим. в шаруватих структурах  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  за  $d_{\text{Fe}} = 4 - 8$  нм, реалізується суперпозиція двох механізмів переносу заряду: спін-орбітального розсіювання та спін-залежного тунелювання. В таких структурах, шари  $\text{SiO}_x$  перешкоджають прямому феромагнітному обміну між сусідніми феромагнітними наночастинками, але при цьому допускають тунелювання

між ними. Ймовірність тунелювання носіїв заряду між сусідніми наночастинками буде залежати від взаємної орієнтації між їх магнітними моментами, а також чутлива до прикладеного зовнішнього магнітного поля. Ймовірність тунелювання електронів максимальна за умови, що магнітні моменти сусідніх наночастинок зорієнтовані паралельно, і відповідно мінімальна – за умови антипаралельної орієнтації. Макроскопічно такий зв'язок може бути представлений у вигляді співвідношення [9]:

$$\Delta R/R = -P^2 \cdot (M/M_s),$$

де  $\Delta R/R$  – відносна зміна опору зразка,

$P$  – коефіцієнт поляризації електронів,

$M$  – намагніченість плівки в зовнішньому полі,

$M_s$  – намагніченість насичення (зазначимо, що така кореляція характерна лише за умови негативного ізотропного магнітоопору).

Також необхідно врахувати той факт, плівки Fe за ефективних товщин 4–6 нм є острівцевими, а отже такі зразки можуть бути у суперпарамагнітному стані [122]. Фактором, що підтверджує даний висновок, можна вважати саме відсутність гістерезису на польових залежностях ізотропного магнітоопору, а також їх нелінійність. Згідно [122] нелінійність залежностей  $MO(B)$  спричинена відсутністю магнітного гістерезису, а також нелінійною залежністю магнітного моменту від магнітного поля.

На рисунку 4.4 наведені залежності  $MO$  від температури відпалювання для шаруватої системи з  $d_{SiOx} = 5$  nm та різними ефективними товщинами шарів Fe. Слід зазначити, що на рис. 4.4а наведені залежності поздовжнього та поперечного  $MO$  з анізотропним характером польових залежностей ( $d_{Fe} = 9$  nm). Як видно з даного рисунка, низькотемпературне відпалювання ( $T_{відп} = 400$  K) приводить до незначного зростання  $MO$  як у поздовжній, так і поперечній геометріях вимірювання. Це обумовлено удосконаленням

кристалічної структури шарів Fe внаслідок «заліковування» дефектів. Подальше збільшення температури відпалювання приводить лише до зменшення величини поздовжнього та поперечного МО. Причиною цього може бути порушення структурної суцільності шарів (формування «нескінченного» феромагнітного кластера).

Для зразків із  $d_{\text{Fe}} = 4 - 6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм після відпалювання при  $T_{\text{відп}} = 400$  К фіксується зміна знаку поперечного магнітоопору обумовлена зміною типу МО (перехід від анізотропного до ізотропного характеру польових залежностей МО) (рис. 4.4б, в). Слід відмітити, що зазначений перехід приводить і до зростання величини МО. Подальше збільшення температури відпалювання викликає немонотонну зміну величини МО. Немонотонний характер залежності  $\text{МО}(T_{\text{відп}})$ , ймовірно, обумовлений зміною розмірів кристалітів та ширини діелектричних прошарків. Причиною зміни ширини діелектричних прошарків є поява оксидної фази. Варто відмітити, що максимальні амплітуди МО для відпалених за температур 400 К та 500 К шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_n$  реалізуються за умови, що ширина діелектричного бар'єру між сусідніми наночастинками мінімальна (тобто ймовірність спін-залежного тунелювання електронів максимальна), однак при цьому ефективна обмінна взаємодія між спінами електронів, що належать різним наночастинкам, відсутня. Також такі плівкові зразки знаходяться в суперпарамагнітному стані [123], що типове для плівок такого типу [122].

Проаналізуємо температурні залежності амплітуди ізотропного негативного МО структурно-несуцільних плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/Π (рис. 4.5). Як видно з рисунка 4.5 термообробка за невисоких температур ( $T_{\text{відп}} = 400$  К) спричиняє падіння амплітуди ізотропного МО для всіх досліджуваних в даній роботі структурно-несуцільних плівок Fe, незалежно від їх ефективної товщини. Виключенням є лише плівки з  $d_{\text{Fe}} = 4$  нм для яких у невідпаленому стані магніторезистивний ефект у магнітному полі до 0,6 Тл взагалі не спостерігався. Після відпалювання за температури 400 К фіксувалась поява

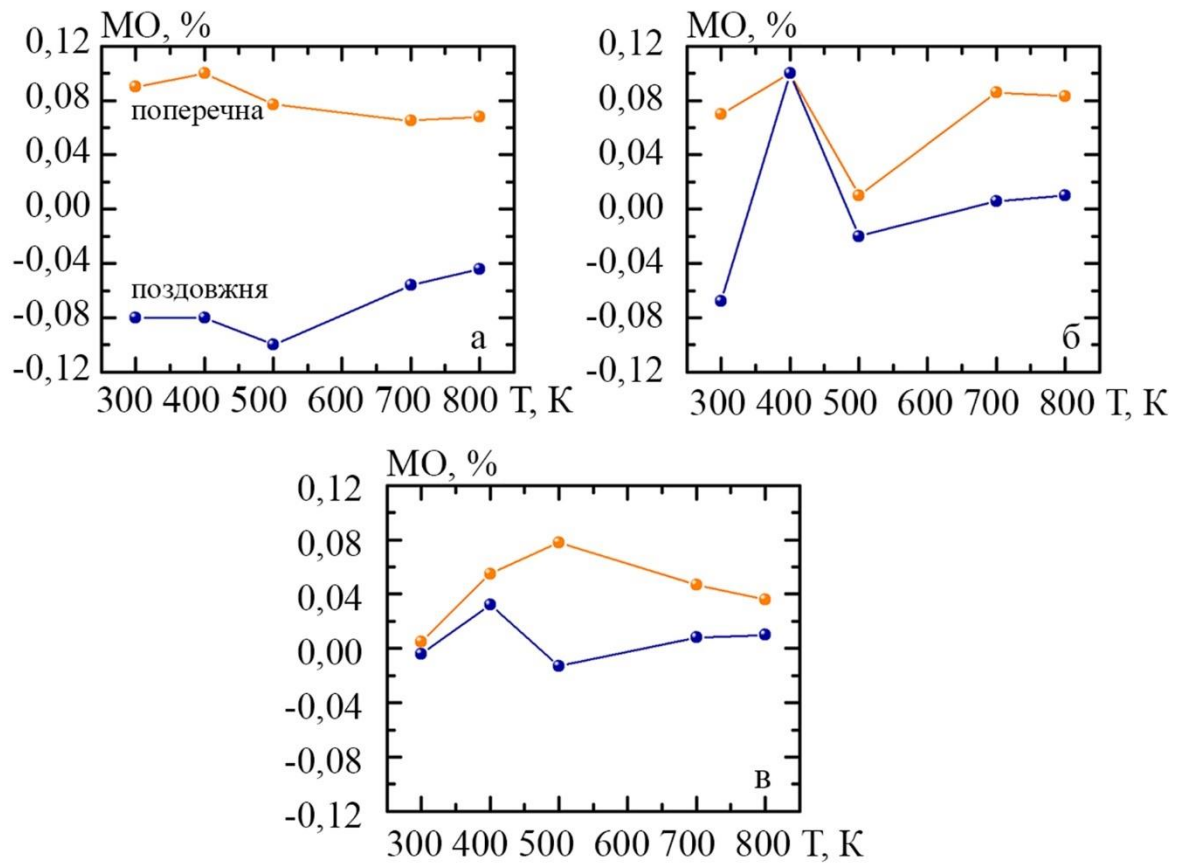


Рисунок 4.4 – Залежність поздовжнього та поперечного магнітоопору від температури відпалювання для шаруватих структур  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(5)]_5/\text{П}$  з різною ефективною товщиною шарів Fe ( $d_{\text{Fe}} = 9$  нм (а), 6 нм (б), 2 нм (в))



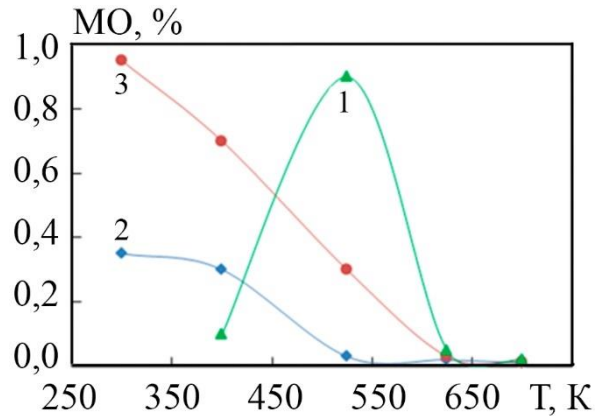


Рисунок 4.5 – Залежності величини ізоотропного магнітоопору від температури відпалювання для структурно-несуцільних плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/Π (1 –  $d = 4$  нм; 2 –  $d = 6$  нм; 3 –  $d = 8$  нм)

ізоотропного магнітоопору величиною близько 0,1 %. Подальше підвищення температури відпалювання плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/Π з ефективною товщиною 4 нм до 520 К спричиняє збільшення амплітуди ізоотропного магнітоопору у 5 – 10 разів (рис. 4.5, крива 1). У той же час для плівок Fe з ефективними товщинами більшими за 4 нм спостерігається подальше падіння амплітуди магнітоопору. Термообробка зразків Fe/SiO<sub>x</sub>/Π за більш високих температур ( $T_{\text{відп.}} = 650$  К та 700 К) призводить до подальшого падіння амплітуди ізоотропного негативного МО до 0,02 – 0,05%.

Варто відміти, для всього діапазону термообробки та ефективних товщин, характер магніторезистивного ефекту для одношарових структурно-несуцільних плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/Π залишається ізоотропним. Перехід від ізоотропного до анізотропного магніторезистивного ефекту не спостерігається, хоча амплітуда МО для деяких зразків і не перевищувала 0,05%.

### 4.3 Магнітні параметри шаруватих структур

Магнітні параметри шаруватих структур (коерцитивна сила  $B_c$ , поле насичення  $B_s$  та залишкова намагніченість) мають велике значення при їх

практичному застосуванні. Так, структури з порівняно малими значеннями поля насичення значно перспективніші для використання їх в якості функціональних матеріалів. У зв'язку з цим були проведені дослідження магнітних властивостей шаруватих структур на основі Fe і SiO<sub>x</sub> з різними товщинами шарів та виявлення впливу на них умов термообробки.

Розглянемо спочатку вплив на магнітні параметри умов термообробки для одношарових структурно-несуцільних плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/П. На рисунку 4.6, як ілюстрацію, наведено залежності нормованої намагніченості від індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля для структурно-несуцільних плівок Fe/SiO<sub>x</sub>/П у невідпаленому стані та після термообробки за температури 700 К. Для невідпалених та відпалених структурно-несуцільних плівок Fe товщиною 4–10 нм петлі магнітного гістерезису подібні до відповідних петель суцільних плівок ( $d_{\text{Fe}} > 10$  нм). Отримані залежності мають майже прямокутну форму з різким перемагнічуванням (рис. 4.6а, б). Перемагнічування невідпалених плівок повністю відбувається в інтервалі магнітних полів з індукцією -10 – 10 мТл, а для відпалених у інтервалі -40 – +40 мТл. Близький до прямокутного контур гістерезису є типовим для

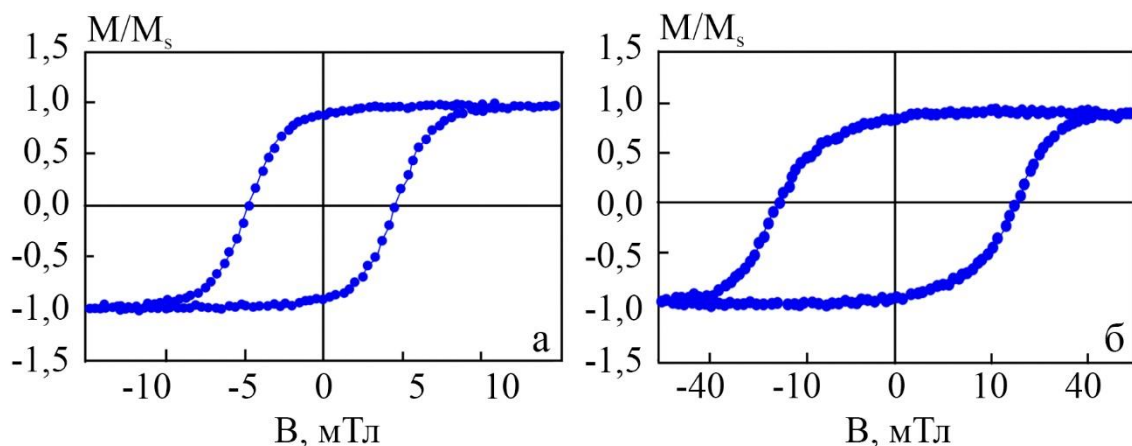


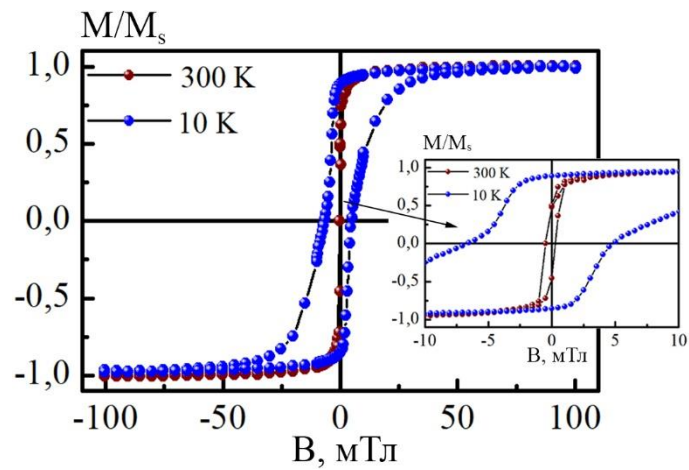
Рисунок 4.6 – Залежність відносної намагніченості від індукції магнітного поля при вимірюванні за температури 300 К для свіжесконденсованих (а) та відпалених за  $T_{\text{в}} = 700$  К (б) структурно-несуцільних плівок Fe(5)/П

одношарових плівок феромагнітних металів, що свідчить про наявність осі легкого намагнічування у площині зразка [133]. Отже, при ефективних товщинах зразків 4–10 нм вони є структурно-несуцільними, але з формуванням нескінченного феромагнітного кластеру. Після відпалювання коерцитивна сила таких плівок зростає в 2–3 рази, поле насичення в 4–5 разів. Зростання коерцитивної сили та поля насичення обумовлено збільшенням розміру зерна й збільшенням дефектності міжзеренних границь.

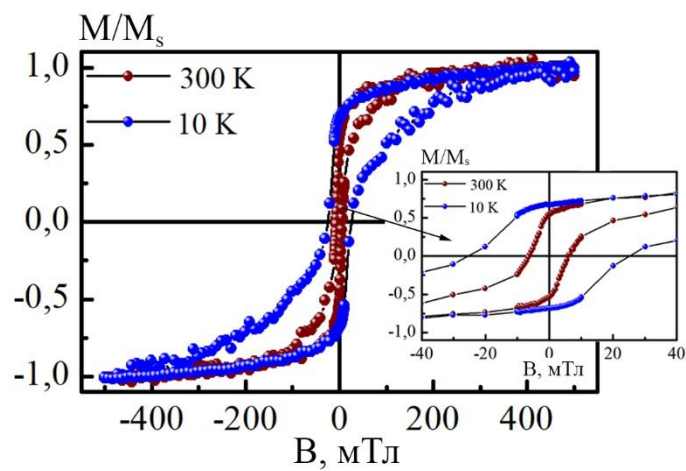
Розглянемо тепер вплив температури відпалювання та температури вимірювання на магнітні параметри шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$ . На рисунку 4.7, як ілюстрацію, наведено залежності нормованої намагніченості від індукції прикладеного зовнішнього магнітного поля в поперечній чи перпендикулярній геометріях вимірювання для шаруватих плівок  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}(3)]_5/\text{П}$  у невідпаленому стані та після термообробки за температури 700 К. Слід відмітити, що для свіжосконденсованих плівок з ефективною товщиною шарів Fe 2–5 нм практично відсутній магнітний гістерезис за кімнатної температури (рис. 4.7а). Для таких зразків гістерезис з'являється після зниження температури вимірювання до 10 К. Природа цього гістерезису пов'язана з блокуванням суперпарамагнітних частинок при низьких температурах. Крім того, величина намагніченості залежить від температури. Все це свідчить, що структури  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  з  $d_{\text{Fe}} = 2–5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 3–5$  нм поводять себе як система суперпарамагнітних частинок. Причому, слабка залежність намагніченості від температури і насичення залежності  $M(B)$  у полях до 0,4 Тл і температурі 10 К ще раз підтверджує, що у плівках немає великої кількості парамагнітних домішок.

При збільшенні ефективної товщини шарів Fe до  $d_{\text{Fe}} = 6–10$  нм форма кривих намагнічування дещо змінюється. При таких товщинах Fe по формі залежностей  $M(B)$  можна говорити про внесок як від суперпарамагнітної, так і від феромагнітної фракції.

На відміну від структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  з  $d_{\text{Fe}} = 2–5$  нм, у структурах з  $d_{\text{Fe}} = 6–10$  нм виразно помітна тенденція до насичення намагніченості у



а



б

Рисунок 4.7 – Залежність відносної намагніченості від індукції магнітного поля при вимірюванні за температур 300 та 10 К для свіжесконденсованих (а) та відпалених за  $T_b = 700$  К (б) шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$

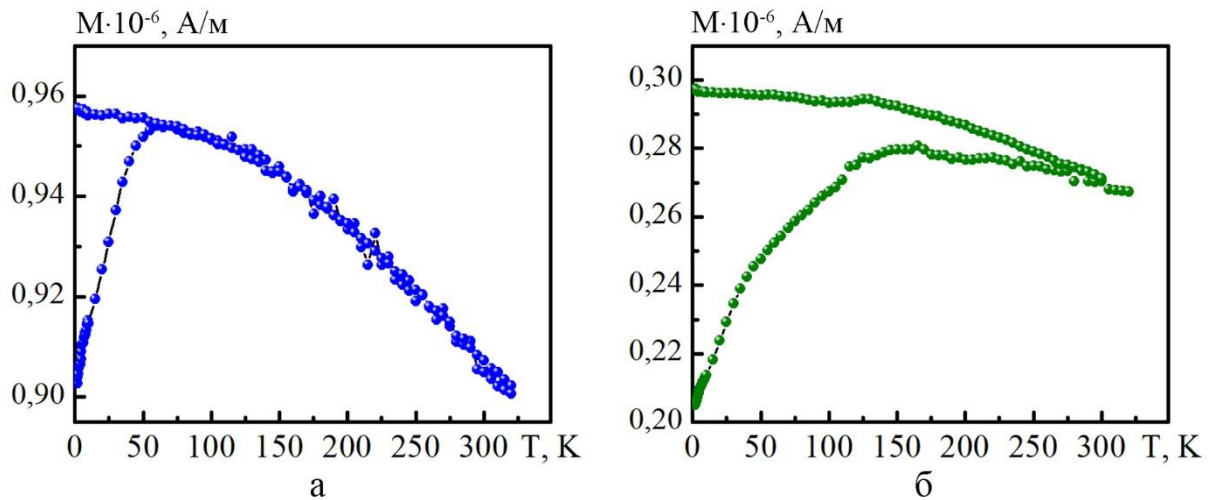


Рисунок 4.8 – ZFC-FC залежності, отримані при вимірюванні в процесі охолодження без магнітного поля та у магнітному полі індукцією 100 мТл для свіжесконденсованих (а) та відпалених за  $T_B = 700$  К (б) шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$

малих полях, що є характерним для внеску від феромагнітної фази. Однак, ширина петлі гістерезису, особливо при 300 К, залишається ще малою. Це свідчить, що феромагнітної фази в плівках  $d_{\text{Fe}} = 6\text{-}10$  нм відносно мало. Структури з  $d_{\text{Fe}} > 10$  нм демонструють поведінку, типову для феромагнітних плівок, а саме - слабку температурну залежність намагніченості і вузьку, близьку до прямокутної форми, петлю гістерезису.

На рисунку 4.8, в якості ілюстрації, приведені температурні залежності намагніченості отримані при вимірюванні в процесі охолодження у магнітному полі індукцією 100 мТл та без магнітного поля для шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$ . Як бачимо з рисунка температурні залежності намагніченості, виміряні у нульовому полі і у полі 0,1 Тл, не демонструють насичення при низьких температурах. Слід відмітити, що на відміну від керметних плівок  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $0,07 < x < 0,16$ ) при низьких температурах не відбувається різкого збільшення намагніченості, виміряної при охолодженні у магнітному полі. Таку поведінку температурних залежностей намагнічування можна пояснити відсутністю у плівці значної кількості парамагнітних домішок, котрі не насичуються навіть у низьких

температурах [134]. Також можна стверджувати про відсутність атомів Fe в діелектричній матриці та дуже дрібних частинок феромагнітного матеріалу.

Також відмітимо, що процес розблокування для структур з малою ефективною товщиною шарів Fe займає відносно вузький інтервал температур, який розширюється зі збільшенням товщини феромагнітного металу. При температурі біфуркації, величина якої залежить від ефективної товщини феромагнітного металу, залежності, виміряні при охолодженні у нульовому полі і у полі 0,1 Тл, збігаються. Це свідчить, що вище температури біфуркації частинки Fe знаходяться у суперпарамагнітному стані. Температура біфуркації підвищується зі збільшенням ефективної товщини феромагнітного металу та температури відпалювання. Так для невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$  температура біфуркації складає близько 50 К (рис. 4.8а). Після відпалювання таких структур за  $T_b = 700$  К спостерігалось підвищення температура біфуркації до кімнатної. Подібні результати були отримані і авторами [135] для керметних плівок  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ .

#### 4.4 Обговорення результатів

Для опису магніторезистивного ефекту в композитних плівкових матеріалах типу FM–I авторами роботи [136] був запропонований вираз:

$$TMO = \frac{p^2 m^2}{1 + p^2 m^2}, \quad (4.1)$$

де  $p = \frac{D \uparrow - D \downarrow}{D \uparrow + D \downarrow} = \frac{n \uparrow - n \downarrow}{n \uparrow + n \downarrow}$  - спінова поляризація тунельного електрона ( $D \uparrow \downarrow$

та  $n \uparrow \downarrow$  - густина станів і кількість електронів в одиниці об'єму на рівні енергії Фермі для електронів зі спіном  $\uparrow(\downarrow)$  відповідно;

$m = M/M_s$  – відносна намагніченість.

Порівняльний аналіз експериментальних даних з розрахунковими за співвідношенням (4.1) згідно [136] показав, що даний вираз не може бути використаний для коректного аналізу магніторезистивного ефекту в системах FM-I. Пояснюється це тим, у виразі (4.1) параметри  $p$  і  $m$  розглядалися як константи під час розрахунків. В дійсності,  $p$  і  $m$  не є константами, оскільки вони тісний пов'язані з розмірами феромагнітних гранул, типом діелектричної матриці, температурою вимірювання ( $T$ ) та величини прикладеного магнітного поля ( $H$ ).

Автори роботи [136], згідно моделі С. Хонди [137] запропонували враховувати, що феромагнітні гранули необхідно розділяти на дві категорії: суперпарамагнітні та однодоменні гранули. Величина магніторезистивного ефекту залежить від внеску цих двох типів гранул. Виходячи з цього рівняння (4.1) було представлено у наступному вигляді:

$$TMO = x_1 \frac{p^2 m_1^2}{1 + p^2 m_1^2} + x_2 k_2 \frac{p^2 m_2^2}{1 + p^2 m_2^2}. \quad (4.2)$$

де  $x_1$  та  $x_2$  – відповідно частки суперпарамагнітних та однодоменних гранул в матриці діелектричного матеріалу;

$k_2$  - ваговий коефіцієнт однодоменних гранул по відношенню до суперпарамагнітних гранул (якщо  $k_2 > 1$ , то однодоменна гранула відіграє ключову роль в реалізації магніторезистивного ефекту; у протилежному випадку ключову у роль буде відігравати вже суперпарамагнітна гранула);

$m_1$  та  $m_2$  – відносні намагніченості суперпарамагнітних та однодоменних гранул відповідно, що залежать від температури, прикладеного магнітного поля та розміру феромагнітних гранул.

Спінова поляризація  $p$  є розмірно залежною величиною і визнається як  $p = k_1 \cdot p_0 \cdot (1 - kCT^{3/2})$ , де  $p_0$  – спінова поляризація феромагнітних металів за 0 К,  $C = 1,78 \cdot 10^{-6} \text{ T}^{3/2} \text{ K}^{-3/2}$  та  $k = 1$  згідно [138] для гранульованих плівок Fe).

Відповідно до [137]  $m_1$  та  $m_2$  можна виразити функцією Ланжевена

$$[137]: \quad m_1 = L(\alpha_1) = \coth \alpha_1 - \frac{1}{\alpha_1}, \quad m_2 = L(\alpha_2) = \coth \alpha_2 - \frac{1}{\alpha_2}, \quad \text{де}$$

$$\alpha_1 = \frac{\mu_1 H}{k_B T}, \quad \alpha_2 = \frac{\mu_2 H}{k_B T}, \quad \mu_1 \quad \text{та} \quad \mu_2 \quad - \quad \text{середні магнітні моменти в}$$

суперпарамагнітних та однодоменних гранулах відповідно.

Для гранульованих плівкових зразків на основі Fe

$$\mu_1 = \frac{\pi \bar{D}_1^3}{6a_0^3 c_0} \cdot 2 \cdot 2,22 \mu_B, \quad \mu_2 = \frac{\pi \bar{D}_2^3}{6a_0^3 c_0} \cdot 2 \cdot 2,22 \mu_B, \quad \text{де } a_0 - \text{параметр ґратки ОЦК-Fe,}$$

$\bar{D}_1$  та  $\bar{D}_2$  – середній розмір суперпарамагнітних та однодоменних гранул відповідно.

Враховуючи що  $\Delta R/R = -P^2 \cdot (M/M_s)$ , найкраще узгодженість між розрахунковими даними та експериментальними результатами при вимірюванні магнітоопору за кімнатної температури для системи  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\Pi$  із середнім розміром наночастинок 3 – 4 нм були отримані за  $k_1 = 0,75$  та  $k_2 = 2,5$ .

#### Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що для невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  в інтервалі товщин шарів  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}} = 1 - 10$  нм спостерігається анізотропний характер польових залежностей. Максимальна величина анізотропного магнітоопору спостерігається для структур з  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм  $d_{\text{SiO}_x} = 1$  нм і складає 0,1 %.

2. Після відпалювання зразків з  $d_{\text{Fe}} = 4 - 6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм при температурі 400 К фіксується перехід до ізотропного характеру польових залежностей магнітоопору. Для плівок з  $d_{\text{Fe}} = 7 - 10$  нм незалежно від ефективної товщини діелектричного прошарку та температури відпалювання зазначений перехід не спостерігається. Максимальна амплітуда ізотропного МО отримана для зразків, структура яких складається з феромагнітних



наночастинок з середніми розмірами 3 – 5 нм, розділеними діелектричними бар'єрами шириною 1 – 2 нм.

3. Установлено, що ізотропні польові залежності спостерігаються для невідпалених острівцевих плівок Fe/SiO<sub>x</sub>. Максимальна величина ізотропного магнітоопору спостерігається для плівок Fe/SiO<sub>x</sub> ( $d_{\text{Fe}} = 6$  нм) і складає 1 %. Після відпалювання плівок Fe ефективною товщиною 3-5 нм фіксується збільшення величини ізотропного магнітоопору в 10 – 15 раз. При збільшенні ефективної товщини плівок (більше 15 нм) спостерігається анізотропний характер магнітоопору.

4. Оптимальні умови для спін-залежного тунелювання електронів і як наслідок максимальні значення ізотропного магнітоопору можна отримати двома методами: конденсуючи на підкладку при кімнатній температурі плівку Fe/SiO<sub>x</sub> ефективною товщиною 5 – 6 нм або відпалюючи за температури 550 К плівку ефективною товщиною 3-4 нм. У обох випадках ширина діелектричного бар'єру між сусідніми острівцями складає 1 – 2 нм, а розмір самих острівців близько 5 нм.

5. Для невідпалених шаруватих структур [Fe/SiO<sub>x</sub>]<sub>5</sub> з ефективною товщиною шарів Fe 2 – 5 нм магнітний гістерезис за кімнатної температури не спостерігався. Для таких зразків гістерезис з'являється після зниження температури вимірювання до 10 К. Природа цього гістерезису пов'язана з блокуванням суперпарамагнітних частинок при низьких температурах. Крім того, величина намагніченості сильно залежить від температури. Все це свідчить, що структури [Fe/SiO<sub>x</sub>]<sub>5</sub>/Π з  $d_{\text{Fe}} = 2 - 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 3 - 5$  нм поводять себе як система суперпарамагнітних частинок.

6. За результатами дослідження температурних залежностей намагніченості отриманих при вимірюванні в процесі охолодження у магнітному полі індукцією 100 мТл та без магнітного поля для шаруватих структур [Fe(5)/SiO<sub>x</sub>(3)]<sub>5</sub>/Π можна стверджувати про відсутність атомів Fe в діелектричній матриці та дуже дрібних частинок феромагнітного матеріалу.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що фазовий склад зразків  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  при  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 2 - 10$  нм відповідає ОЦК-Fe і не змінюється у процесі термообробки до температури 800 К. Для зразків відпалених при температурі 800 К з  $d_{\text{Fe}} = 3 - 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 2 - 10$  фіксується двофазний склад, що відповідає ОЦК-Fe + ГЦК-FeO.

2. Показано, що зменшення ефективної товщини шару Fe у структурі  $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_x(d_{\text{SiO}_x})]_5/\text{П}$  ( $d_{\text{SiO}_x} = 5 - 10$  нм) з 10 до 4 нм спричиняє перехід у від шаруватої структури з середнім розміром кристалітів Fe  $L = 10 - 15$  нм до гранульованої, із середнім розміром наночастинок 3 - 4 нм, розділених діелектричними каналами шириною до 1 - 2 нм.

3. Для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  з товщинами шарів Fe ( $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм) та SiO ( $d_{\text{SiO}_x} = 2$  нм) у температурному інтервалі 290 - 700 К реалізується металічний режим провідності. Величина питомого опору залежить від ефективної товщини шарів Fe, що пов'язано із особливостями формування структури зразків та розмірними ефектами в плівкових матеріалах.

4. Для свіжосконденсованих та відпалених при температурах 400, 500, 600, 700 К шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  із ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} < 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5 - 10$  нм реалізується діелектричний режим провідності в температурному інтервалі 290 - 700 К. При збільшенні ефективної товщини шарів Fe до 5 нм величина ТКО (залишаючись від'ємною) зменшується за абсолютною величиною, наближаючись до нуля.

5. Встановлено, що для невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  в інтервалі товщин шарів  $d_{\text{Fe}} = 5 - 10$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 1 - 10$  нм спостерігається анізотропний характер польових залежностей. Максимальна величина анізотропного магнітоопору спостерігається для структур з  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм  $d_{\text{SiO}_x} = 1$  нм і складає 0,1 %. Після відпалювання зразків з  $d_{\text{Fe}} = 4 - 6$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 5$  нм при температурі 400 К фіксується перехід до ізотропного

характеру польових залежностей магнітоопору. Для плівок з  $d_{\text{Fe}} = 7 - 10$  нм незалежно від ефективної товщини діелектричного прошарку та температури відпалювання зазначений перехід не спостерігається. Максимальні значення ізотропного МО спостерігаються в тому випадку, коли розмір гранул складає 3 – 5 нм, а ширина діелектричного бар'єру між ними 1 – 2 нм.

6. Установлено, що для невідпалених острівцевих плівок  $\text{Fe}/\text{SiO}_x/\text{П}$  спостерігається ізотропний магнітоопір величиною до 1 %. При збільшенні ефективної товщини шару  $\text{Fe}$  (більше 10 нм) фіксується перехід до анізотропного характеру магнітоопору величиною 0,1-0,2%.

7. Оптимальні умови для спін-залежного тунелювання електронів і як наслідок максимальні значення ізотропного магнітоопору можна отримати двома методами: конденсуючи на підшар  $\text{SiO}_x$  при кімнатній температурі плівку  $\text{Fe}$  ефективною товщиною 5 – 6 нм або відпалюючи за температури 550 К плівку ефективною товщиною 3-4 нм. У обох випадках ширина діелектричного бар'єру між сусідніми острівцями складає 1 – 2 нм, а розмір самих острівців близько 5 нм.

8. Для невідпалених шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5$  з ефективною товщиною шарів  $\text{Fe}$  2 – 5 нм магнітний гістерезис за кімнатної температури не спостерігався. Для таких зразків гістерезис з'являється після зниження температури вимірювання до 10 К. Природа цього гістерезису пов'язана з блокуванням суперпарамагнітних частинок при низьких температурах. Крім того, величина намагніченості сильно залежить від температури. Все це свідчить, що структури  $[\text{Fe}/\text{SiO}_x]_5/\text{П}$  з  $d_{\text{Fe}} = 2 - 5$  нм та  $d_{\text{SiO}_x} = 3 - 5$  нм поводять себе як система суперпарамагнітних частинок.

9. За результатами дослідження температурних залежностей намагніченості отриманих при вимірюванні в процесі охолодження у магнітному полі індукцією 100 мТл та без магнітного поля для шаруватих структур  $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_x(3)]_5/\text{П}$  можна стверджувати про відсутність атомів  $\text{Fe}$  в діелектричній матриці та дуже дрібних частинок феромагнітного матеріалу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Radiofrequency magnetron co-sputtering deposition synthesis of Co-based nanocomposite glasses for optical and magnetic applications / E. Cattaruzza et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 226. P. 62.
2. Sen R., Das G.C., Mukherjee S., X-ray diffraction line profile analysis of nano-sized cobalt in silica matrix synthesized by sol-gel method // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490. P. 515.
3. Growth of nanoscale cobalt clusters formed during implantation of 2 MeV  $\text{Co}^{2+}$  ions in a silica matrix / P. Gangopadhyay et al. // *Nucl. Instrum. Methods B.* 2008. Vol. 266. P. 1647.
4. Size-dependent structure and magnetic properties of co-evaporated Fe-SiO<sub>2</sub> nanoparticle composite film under high magnetic field / Yonghui Ma et al. // *AIP Adv.* 2016. Vol. 6. P.055929.
5. Electrically-controlled resistance and magnetoresistance in a SiO<sub>2</sub>-Co film / Xiaoli Li et al. // *Mater. Lett.* 2017. Vol. 194. P. 227-230.
6. Probing the morphology of epitaxial Fe/MgO discontinuous multilayers by magnetometric technique / A. Vovk et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 474. P. 369-373.
7. Microstructure evolution in FePt-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular thin films / I. Suzuki et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. Vol. 579. P. 170874
8. M. Chadha, V. Ng, Sequential sputtered Co-HfO<sub>2</sub> granular films // *J. Magn. Magn. Mater.* – V. 426. – P. 302–309.
9. Magnetic and field emission studies of atom beam sputtered Ni:SiO<sub>2</sub> granular films / Hardeep Kumar et al. // *Vacuum.* 2010. Vol. 85. P. 139-144.
10. Control of Positive and Negative Magnetoresistance in Iron Oxide-Iron Nanocomposite Thin Films for Tunable Magnetoelectric Nanodevices / M. Nichterwitz et.al. // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2020. Vol. 2. P. 2543-2549.

11. Nakatani T., Gao Z., Hono K., Read sensor technology for ultrahigh density magnetic recording // *MRS Bulletin*. 2018. Vol. 43. P. 106–111.
12. Kent A.D., Worledge D.C., A new spin on magnetic memories // *Nat Nanotechnol*. 2015. Vol. 10, No 3. P. 187-191.
13. Magnetisation reversal by uniform rotation (Stoner–Wohlfarth model) in FCC cobalt nanoparticles / W. Wernsdorfer // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 242–245. P. 132.
14. Osamu Kitakami, Hisateru Sato, Yutaka Shimada, Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56, No 21. P. 13849.
15. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 135406.
16. Okaoto H., Schlesinger M.E., Mueller E.M., Alloy Phase Diagrams Chapter Co (Cobalt) Binary Alloy Phase Diagrams. *ASM HANDBOOK*, 2016.
17. Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process / T. Hinotsu et al. // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 7477.
18. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR / V.V. Matveev et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 422. P. 402.
19. Kodama R.H., Edelstein A.S., Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite films // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85. P. 4316.
20. Sankar S., Berkowitz A.E., Smith D.J., Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. P. 14273-14278.
21. Honda S., Hirata M., Ishimaru M., Tunneling magnetoresistance of ultra-thin Co-SiO<sub>2</sub> granular films with narrow current channels // *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. Vol. 290-291. P. 1053-1055.
22. Effects of applying high magnetic field and doping SiO on magnetoresistance and magnetic properties of evaporated Co thin films / Guojian Li Du et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 441. P. 448.

23. Structural and magnetotransport properties of discontinuous Co/SiO<sub>2</sub> multilayers / J.C. Denardin et al. // Mater. Sci. Engineer. B. 2004. Vol. 112. P. 120.
24. Microstructure and electric property of MgO/Fe/MgO tri-layer films forming a nano-granular system / M. Arita et al.// Microelectronic Engineering. – 2008. Vol. 85. P. 2445–2450
25. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // Mater. Sci. Eng. B. 1995. Vol. 31. P. 219-223.
26. Time scales of bias voltage effects in Fe/MgO-based magnetic tunnel junctions with voltage-dependent perpendicular anisotropy / Ia.M. Lytvynenko et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. Vol. 396. P. 333-337.
27. Florin Radu, Jaime Sánchez-Barriga, Chapter 9 - Ferrimagnetic Heterostructures for Applications in Magnetic Recording // Novel Magnetic Nanostructures, 2018. P. 267-331
28. Albert Fert, Frédéric Nguyen Van Dau, Spintronics, from giant magnetoresistance to magnetic skyrmions and topological insulators // Comptes Rendus Physique. 2019. Vol. 20, No 7-8. P. 817-831
29. Bruno Chandrasekar L., Gnanasekar K., Karunakaran M., Spintronics – A mini review // Superlattices and Microstructures. 2019. Vol. 136. P. 106322.
30. Kuldeep C. Verma, R.K. Kotnala, Navdeep Goyal, Chapter 6. Multi-Functionality of Spintronic Materials // Nanoelectronics. 2019. P. 153-219.
31. Honda S., Yamamoto Y., Tunneling magnetoresistance in ultrathin Co–SiO<sub>2</sub> granular films // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 7936.
32. Honda S., Hirata M., Ishimaru M., Tunneling magnetoresistance of ultra-thin Co–SiO<sub>2</sub> granular films with narrow current channels // J Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 290. P. 1053-1055.
33. Lupu N. Magnetic properties of new glassy Fe–Au(Cu)–B alloys // J. Magn. Magn. Mat. 2005. Vol. 290-291. P.1412-1418.

34. Pohorilyi A., Kravets A., Shypil E., Magnetic properties of heterogeneous (FeNi)–Ag films in a wide composition range // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 423, No2. P. 218-223.
35. Nanoparticle morphology in FeNi-Cu granular films with giant magnetoresistance / W. Changzheng et al. // *Phys. B*. 2007. Vol.392. P. 72–78.
36. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metals (Review). I. Film Materials Based on Fe and Ag or Au / L.V. Odnodvoretz et al. // *J. Nano- Electron. Phys.* 2016. Vol. 8, No 3. P. 03034.
37. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au / I.V. Cheshko et al. // *J. Nano- Electron. Phys.* 2016. Vol. 8, No 4(1). P.04028–04035.
38. Shkurdoda Y.O., The influence of structural and phase state on the magnetoresistive properties of film systems based on  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$  and Cu // *J. Nano- Electron. Phys.* 2017. Vol. 9, No 4. P. 04008
39. Pazukha I. M., Pylypenko O. V., Odnodvoretz L. V., A comprehensive investigation of electrophysical and magnetoresistive properties of thin films based on permalloy and silver // *Mater. Res. Express*. 2018. Vol. 5, No 10. P. 106409–106416.
40. Microstructure, magnetic and transport properties of melt-spun  $\text{Cu}_{60}(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{40}$  alloys / Y.K. Yang et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. Vol. 189. P. 195-201.
41. Magnetic force microscopy study of domain structures in magnetoresistance  $(\text{Ni}_{74}\text{Fe}_{16}\text{Co}_{10})_x\text{Ag}_{1-x}$  granular films / H. Wang et al. // *Mater. Charact.* 2002. Vol. 48. P. 153-158.
42. Sang H., Jiang Z.S., Du Y.W., Study on GMR in Co-Ag thin granular films // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 140/144. P. 589-590.
43. Wang C., Guo Z., Rong Y., A phenomenological theory of the granular size effect on the giant magnetoresistance of granular films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. Vol. 277. P. 273–280.

44. Wang C., Rong Y., Hsu T.Y. (Xu Zuyao), Designs of higher tunnelling giant magnetoresistance in granular films // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 379–382.
45. Structural and electromagnetic characterizations of Fe–SrF<sub>2</sub> granular films / H. Hosoya et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. Vol. 39. P. 5103–5108.
46. McLachlana S., Doyle B.T., Sauti G., Percolation behaviour in the magnetic permeability and electrical conductivity in conducting magnetic – insulating non magnetic binary composites // *J. Magn. Mater. Magn.* 2018. Vol. 15. P. 365-370.
47. Isotropic positive magnetoresistance in Co-Al<sub>2</sub>O<sub>n</sub> nanocomposites / O.V. Stogneĭ et al. // *Phys. Solid State.* 2007. Vol. 49. P. 164-170.
48. Tamisari M., Spizzo F., Sacerdoti M., Correlation between structural and giant magnetoresistance properties of Fe-Ag nanogranular films / // *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. P. 5203-5210.
49. Magnetic properties of Fe/MgO granular multilayers prepared by pulsed laser deposition / A. García-García et al. // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 063909.
50. Combinatorial pulsed laser deposition of Fe/MgO granular multilayers / A. García-García et al. // *Appl. Phys. A.* 2012. Vol. 107. P. 871–875.
51. Tunneling magnetoresistance in epitaxial discontinuous Fe/MgO multilayers / A. García-García et al.// *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98. P. 122502.
52. Determination of the percolation threshold in Fe/MgO magnetic granular multilayers / A. García-García et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. Vol. 22. P. 056003.
53. García-García A., Vovk A., Pardo J.A., Magnetic properties of Fe/MgO granular multilayers prepared by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 063909.
54. Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo–SiO<sub>2</sub> nanogranular films / Changzheng Wang et al. // *J. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 683.



55. Структура та магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем на основі пермалою та міді / Ю.О. Шкурдода та ін. // Журнал нано- та електронної фізики. 2016. Т.8, №2. С.02056.
56. Growth-induced perpendicular anisotropy of grains in Co-Al-O nanogranular ferromagnetic films / A.A. Timopheev et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53, No 3. P. 494.
57. Investigations of the magnetic properties of the granular system  $\text{Co}_{0.6}(\text{Al}_2\text{O}_n)_{0.4}$  possessing isotropic positive magnetoresistance / A.A. Timofeev et al. // Low Temp. Phys. 2007. Vol. 33, No 11. P. 974.
58. Гранульовані магнітні матеріали / І.В. Золотухін та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2004. Т. 2, № 1. С. 1-46.
59. Bean C.P., Livingston J.D., Superparamagnetism // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30, No. 4. P. 120S-129S.
60. Respaud M., Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime: Deviation from Langevin law // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86, No. 1. P. 556-561.
61. Bedanta S., Petravic O., Handbook of Magnetic Materials, Chapter 10: Supermagnetism. Elsevier, 2015. Vol. 23. P. 1-83.
62. Тихоненко-Поліщук Ю.О., Товстолиткін О.І. Про критичний розмір переходу ферромагнетика в однодомений стан // Журнал нано- та електронної фізики. 2017. Т. 9, № 2. С. 02028-1 – 02028-17.
63. Bensehil I., Kharmouche A., Bourzami A., Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of Fe Thin Films // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. Vol. 30. P. 795–799.
64. Kumar P., Ghanashyam Krishna M., Bhattacharya A.K., Effect of microstructural evolution on magnetic properties of Ni thin films // Bull. Mater. Sci. 2009. Vol. 32. P. 263–270.
65. Magnetic dynamics of single-domain Ni nanoparticles / G.F. Goya et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 6531.

66. Static and Dynamic Magnetic Properties of Co Nanoparticles / S. Srinath et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. Vol. 8, No 8. P. 4086-4091.
67. Tandem deposition of small metal particle composites / E.M. Logothetis, W.Z. Kaiser, H.K. Plaummer et al. // *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 60, No. 7. P. 2548
68. Effects of non-magnetic phase and deposition temperature on magnetic properties of FePt–MgO granular thin films on single-crystal MgO substrate / Z.G. Qiu et al.// *Physica B.* 2016. Vol. 500. P. 111–117.
69. Low critical current density for spin-transfer torque in Fe–MgO granular film at room temperature / Chun Hong Gao et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. Vol. 47. P. 045003.
70. Magnetic Properties of Epitaxial Co-Evaporated Fe:MgO Anti-Granular Films / M. Rummey et al. // *IEEE Transact. Magn.* 2012. Vol. 48, No 11. P. 4010-4013.
71. Roghani R., Sebt S.A., Khajehnezhad A., High magnetic coercivity of FePt–Ag/MgO granular nanolayers // *Physica C: Superconductivity and its applications.* 2018. Vol. 549. P. 15–17.
72. Investigation of magnetic and magnetotransport properties of Co-based multilayered granular films / F. Casoli et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 262, No 1. P. 69-72.
73. Dongsheng Yao , Shihui Ge, Xueyun Zhou, Study on microstructure and soft magnetism of  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  nano-granular films with very high ferromagnetic resonance frequency // *Physica B.* 2010. Vol. 405. P. 1321–1324.
74. Structural and magnetic properties of sputter deposited cobalt–silica nanocomposite thin films / Rajan Walia et al. // *J. Alloys Compnd.* 2011. Vol. 509. P. L103–L108.
75. Varfolomeev A.E., Sedova M.V., Large positive magnetoresistance effect in metal-insulator nanocomposites in weak magnetic fields // *Phys. Solid State.* 2003. V. 45. P. 529–533.

76. Пилипенко О. В., Однодворець Л. В. Контроль товщини методом кварцового резонатора при одночасній конденсації металів з двох джерел // IV Міжрегіональної науково-практичної конференції молодих учених «Сучасні проблеми експериментальної та теоретичної фізики», м. Суми, 25–26 квітня 2014. Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2014. С. 112.
77. Білоус О.А., Дехтярук Л.В., Черноус А.М., Розмірно-кінетичні ефекти у полікристалічних металевих плівках Cu та Ni // Металлофиз. Новейшие технол. 2001. Т. 23, № 1. С. 43-50.
78. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко; [навч. посібник]; за заг. ред. проф. Проценка І.Ю. Суми: СумДУ, 2007. 264 с.
79. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки: лабораторні і практичні заняття [навч. посібник] / І.Ю. Проценко, Л.В. Однодворець. Суми: СумДУ, 2011. 232 с.
80. Тищенко К.В., Програмне забезпечення для розшифрування картин дифракції за спектром інтенсивності // Матеріали ІІ наукового семінару [«Сучасні проблеми наноелектроніки»], Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка. 2011. С. 60 – 62.
81. SEO-SEM Inspect S50-B –  
<http://www.seo.sumy.ua/ElectronMicroscopy/ElectronMicroscopy.html>
82. AZtecOne від Oxford Instruments –  
<https://nano.oxinst.com/products/aztec/aztecone>
83. Зленко В.О., Проценко С.І., Сафаріч Р., Автоматизований комплекс досліджень терморезистивних властивостей наноструктурованих плівкових систем // Журнал нано- та електронної фізики. 2009. Т.1, №2. С.34 – 42.
84. Автоматизовані системи для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів / Д.В. Великодний та ін. // Міжнародна

- конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2011». Ужгород, 2011. С. 153.
85. The SQUID handbook. V.II: SQUID design, fabrication, and application / Ed. J. Clarke, A. Braginski. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. 634 p.
  86. <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html>
  87. Direct Observation of Percolation in a Manganite Thin Film / L. Zhang et al. // Science. 2002. Vol. 298, No 5594. P. 805.
  88. Проценко І. Ю. Технологія та фізика тонких плівок: навч. посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2000. 148 с.
  89. Мельничук Б.Л., Пенюх Б.Р., Стасюк З.В., Електропровідність та термоелектрорушійна сила тонких плівок марганцю та заліза // Фізика і хімія твердого тіла. 2005. Т. 6, № 2. С. 247 – 250.
  90. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографічний та електронографічний аналіз металів, 1963. 126 с.
  91. Бібик В.В., Гричановська Т.М., Проценко І.Ю., Електрофізичні властивості плівкових систем на основі Ni та Fe // Металлофіз. Новейшие технол. 2005. Т. 27, № 6. С. 775 – 784.
  92. Бібик В.В., Формування фазового складу та електрофізичних властивостей плівкових систем на Ni/Fe Cr/Fe : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.07 «Фізика твердого тіла». Суми, 1989. 24 с.
  93. Фазовий склад та електрофізичні властивості плівок заліза / С.І. Воробйов та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2012. Т.10, №4. С. 829 – 840.
  94. Slonczewski J.C., Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by tunneling barrier // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, № 10. P. 6995 – 7002.
  95. Tunnel-MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems / S. Mitani et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 198–199. P. 179 –185.

96. Adkins C.J., Astrakharchik E.G., Screened hopping conduction in ultrathin metal films // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1998. Vol. 10, No 30. P. 6651 – 6659.
97. Quantum size effects in the optical conductivity of ultrathin metal films / L. A. Kuzik et al. // *Surface Sci*. 1996. Vol. 361-362. P. 882 – 885.
98. Structural and magnetic properties of Co/face-centered-cubic Mn(001) multilayers / Q. Wang et al. // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78, No 3. P. 1689 – 1696.
99. Кінетичні розмірні ефекти у багатошарових плівках з полікристалічною структурою / А. Г. Басов та ін. // *Успехи фізики металлов*. 2010. Т. 11. С. 461 – 508.
100. Peculiarities of magnetoresistance of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers / I.M. Pazukha et al. // *J. Supercond. Novel Magn.* 2021. Vol. 33. P. 1119-1124.
101. Size and heat treatment effects in the electrical conduction of the  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers / I.M. Pazukha et al.// *Physica B: Condensed Mater.* 2021. Vol. 618. P. 413171.
102. Структурно-фазовий стан шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  / А.Ю. Загорюлько та ін. // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2022»*. Суми: Сумський державний університет, Суми, 2022. С. 35.
103. Electrical conductance and magnetoresistive properties of layered structures based on Fe and SiO / I.M. Pazukha et al. // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2021. Vol. 19, No 1. P. 35-43.
104. Розмірні та температурні ефекти в електропровідності шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  / А.С. Пінчук та ін. // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2021»*. – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. – С. 58.
105. Електропровідність шаруватих структур на основі Fe та SiO / Р.М. Петренко та ін. // *Матеріали науково-технічної конференції*

«Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2020». – Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. – С. 56.

106. Electrical conductivity of multilayer structures based on Fe and SiO / R.M. Petrenko et al. // Матеріали міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2020». Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2020. С. С15.
107. Saltykov D. I., Shkurdoda Yu. O., Protsenko I. Yu., Structural-Phase State and Electrical Conductivity of Film Structures Based on FCC Phase of Fe-Co and Cu Alloy // J. Nano- Electron. Phys. 2018. Vol. 10, No 3. P. 03024.
108. Magneto – transport properties of CoFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films in the vicinity of the percolation threshold / A.Ya Vovk et al. // J. Magn. Magn Mater. Vol. 2002. V. 242–245. P. 476–478.
109. Room temperature tunneling magnetoresistance of electron beam deposited (Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> cermet granular films / A.Ya Vovk et al. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, No 12. P. 10017–10021.
110. Wu J., McLachlan D.S., Percolation exponents and thresholds obtained from the nearly ideal continuum percolation system graphite-boron nitride // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, No 3. P. 1236–1248.
111. Tunneling magneto transport in electron beam deposited (Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> cermet films / A.Ya Vovk et al.// Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2002. Vol. 24, No 8. P. 1055–1064.
112. Granular magnetic materials / I.V. Zolotuchin et al. // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2004. Vol. 2, No 1. P. 1–46.
113. Magnetic and transport properties of granular cobalt films / S. Barzilai et al. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23, No 4. P. 1809–1817.
114. Change of the electrical properties in Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films / M. A. S. Boff et al. // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 85. P. 757.
115. Modification of the electrical properties in Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular thin films due to increased bias potential / M.A.S. Boff et al. // Physica B. 2011. Vol. 406. P. 1833–1836.

116. Turn on of new electronic paths in Fe-SiO<sub>2</sub> granular thin film / M.A.S. Boff et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 105. P. 143112.
117. Non-ohmic behavior of metal-insulator granular thin films in low-field regime ( $e\Delta V \ll k_B T$ ) / M.A.S. Boff et al. // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 120. – P. 155103.
118. Sheng P., Abeles B., Arie Y., Hopping Conductivity in Granular Metals // *Phys. Rev. Lett.* 1973. Vol. 31. P. 44.
119. Tuning transport and magnetic properties of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> thin films by Co content / Van Quang Nguyen et al. // *J. Alloys Compnd.* 2019. Vol. 772. P. 1095-1099.
120. Effect of high temperature annealing on resistivity and temperature coefficient of resistance of sputtered platinum thin films of SiO<sub>2</sub>/Pt/SiO<sub>x</sub> interfaces / Timo Schössler et al. // *Thin Solid Films.* 2020. Vol. 698. P. 137877.
121. Interacting ferromagnetic nanoparticles in discontinuous Co<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers: From superspin glass to reentrant superferromagnetism / W. Kleemann et al. // *Phys. Rev. B* 2001. Vol. 63, No 13. P. 134423-1-134423-5.
122. Wang F.Z, Diode-free magnetic random access memory using spin-dependent tunneling effect // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77, No. 13. P. 2036-2038.
123. Magnetoresistive Properties of Layered Structures Based on Fe and SiO / I.M. Pazukha et al. // *Proceedings of IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020).* 2020. Vol. 1. P. 01NMM07.
124. Магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі FeNi та SiO / Р.М. Петренко та ін. // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2023».* Суми: Сумський державний університет, Суми, 2023. С. 41.
125. Heat treatment effect on magnetic parameters of Fe/SiO discontinuous multilayers / R.M. Petrenko et al. // *Book of proceedings of the 18th*

- International conference on electronics and applied physics. Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 41.
126. Особливості магнітоопору шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  / А.О. Неледвта та ін. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2021». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. С. 59.
127. Магніторезистивні властивості шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  / Р.М. Петренко та ін. // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. С. 57.
128. Magnetoresistive properties of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  multilayer systems / R.M. Petrenko et al. // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020). Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. P. 41.
129. Structure and magnetoresistive properties of three-layer thin films of spin-valve type / Y.O. Shkurdoda et al. // Current Applied Physics. 2020. Vol. 20. P. 788-793.
130. Фізичні основи спінтроніки: [навчальний посібник] / О.І. Товстолиткін, М.О. Боровий та ін. Вінниця: Нілан-ЛТД, 2014. 500 с.
131. Болеста І.М. Фізика твердого тіла. Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2003. 478 с.
132. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S., Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems // J. Magn. Magn. Mater. 1997. Vol. 165. P. 141-148.
133. Magneto-optical Kerrrotation on  $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$  granular thin films / J. L. Dormann et al. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69, No 8. P. 5130 –5132.
134. Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles / R.H. Kodama et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, No 2. P. 394-397.
135. Temperature dependence of magneto - transport in  $\text{CoFe-Al}_2\text{O}_3$  granular films in the vicinity of the percolation threshold / A.Ya. Vovk et al. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2002. Vol. 24, No 9. P. 1277-1284.



136. A modified theoretical model on tunnelling giant magnetoresistance of granular films / Changzheng Wang et al. // Phys. Lett. A. 2004. V. 329. P. 236–243.
137. Honda S., Okada T., Nawate M., Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe–SiO<sub>2</sub> granular films // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. P. 14566.
138. Observation of the Exchange Interaction at the Surface of a Ferromagnet / D. Mauri et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P.758.

**ДОДАТОК А**  
**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

**Наукові праці, у яких опубліковані основні наукові результати**

1. Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O., **Petrenko R.M.**, Lohvynov A.M., Pylypenko O.V. Peculiarities of magnetoresistance of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2021. Vol. 33. P. 1119-1124.
2. Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O., **Petrenko R.M.**, Lohvynov A.M., Pylypenko O.V. Size and heat treatment effects in the electrical conduction of the  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_n$  discontinuous multilayers // Physica B: Condensed Mater. 2021. Vol. 618. P. 413171.
3. Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Shkurdoda Yu.O., Lohvynov A.M., Shchotkin V.V., Dolgov-Gordiichuk S.R., Dekhtyaruk L.V. Electrical conductance and magnetoresistive properties of layered structures based on Fe and SiO // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2021. Vol. 19, No 1. P. 35-43.
4. Shkurdoda Y.O., Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Chornous A.M., Dekhtyaruk L.V. Structure and magnetoresistive properties of three-layer thin films of spin-valve type // Current Applied Physics. 2020. Vol. 20. P. 788-793.

**Наукові праці апробаційного характеру**

5. Pazukha I.M., **Petrenko R.M.**, Shkurdoda Y.O., Lohvynov A.M., Pylypenko O.O., Shchotkin V.V., Dolgov-Gordiichuk S.R., Dekhtyaruk L.V. Magnetoresistive Properties of Layered Structures Based on Fe and SiO // Proceedings of IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020). 2020. Vol. 1. P. 01NMM07.
6. **Петренко Р.М.**, Логвинов А.М., Пилипенко О.В., Жаботинський В.І., Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі FeNi та SiO // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ :: 2023». Суми: Сумський

державний університет, Суми, 2023. С. 41.

7. Загорулько А.Ю., **Петренко Р.М.**, Логвинов А.М., Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Структурно-фазовий стан шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2022». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2022. С. 35.

8. **Petrenko R.M.**, Panchoshnyi O.O., Pazukha I.M., Shkurdoda Yu.O. Heat treatment effect on magnetic parameters of Fe/SiO discontinuous multilayers // Book of proceedings of the 18th International conference on electronics and applied physics. Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2022. P. 41.

9. Пінчук А.С., **Петренко Р.М.**, Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Розмірні та температурні ефекти в електропровідності шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2021». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. С. 58.

10. Неледва А.О., **Петренко Р.М.**, Пазуха І.М., Шкурдода Ю.О. Особливості магнітоопору шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2021». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2021. С. 59.

11. **Петренко Р.М.**, Доценко В.С., Шкурдода Ю.О., Пазуха І.М. Електропровідність шаруватих структур на основі Fe та SiO // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. С. 56.

12. **Петренко Р.М.**, Пінчук А.С., Шкурдода Ю.О., Пазуха І.М. Магніторезистивні властивості шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕМ :: 2020». Суми: Сумський державний університет, Суми, 2020. С. 57.

13. **Petrenko R.M.**, Dolgov-Gordiichuk S.R., Shkurdoda Y.O., Pazukha I.M. Magnetoresistive properties of  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5$  multilayer systems // International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-

2020). Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. P. 41.

14. **Petrenko R.M.**, Romas' O.V., Pazukha I.M., Shkurdoda Y.O. Electrical conductivity of multilayer structures based on Fe and SiO // Матеріали міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2020». Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2020. С. С15.