

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Зленко Віталій Олександрович

УДК 537.622.4,537.624.8,537.632.3,539.234

**СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І МАГНІТООПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ МАСИВІВ НАНОЧАСТИНОК Co I Ni,
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТЕРМОДИСПЕРГУВАННЯ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, доцент
Проценко Сергій Іванович,
Сумський державний університет,
декан факультету електроніки та інформаційних
технологій.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Дехтярук Леонід Васильович,
Харківський національний університет
будівництва та архітектури,
професор кафедри фізики;

кандидат фізико-математичних наук
Кришталь Олександр Петрович,
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна,
провідний науковий співробітник кафедри
матеріалів реакторобудування та фізичних технологій.

Захист відбудеться __ _____ 2014 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 55.051.02 Сумського державного університету за адресою:
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розіслано « » лютого 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

О. О. Рибалко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Упродовж останніх двох десятиріч відбувся стрімкий розвиток технології отримання магнітних наночастинок (НЧ) та використання масивів НЧ у різних галузях промисловості. Властивості НЧ перебувають на межі між властивостями речовини на атомарному та макроскопічному рівнях (і поєднують обидва). Великий інтерес до цих об'єктів викликаний рядом особливостей, притаманних їм: однодоменністю та суперпарамагнетизмом малих частинок, сильною залежністю властивостей не тільки від розміру, але й форми. До того ж поведінка системи, створеної на основі НЧ, великою мірою буде залежати від їх організації в системі.

Серед найбільш перспективних напрямів використання двовимірних масивів НЧ необхідно виділити сенсорну техніку та мікроелектроніку, оптику, створення носіїв із щільним записом даних тощо. Перш за все потрібно відмітити, що організація рівномірних ансамблів НЧ на великих площах підкладки залишається на сьогодні складним питанням і загалом тут можна виділити два підходи: синтез НЧ та подальше їх нанесення на підкладку різними методами або формування ансамблів НЧ одночасно із синтезом самих частинок. Хоча кількість публікацій, присвячених розробленню методів вирішення цього завдання, постійно зростає, говорити про впровадження якогось із них на промисловому рівні поки що зарано.

У зв'язку з цим основною метою даної роботи є встановлення кореляції між структурно-фазовим станом, морфологією та магнітооптичними властивостями масивів НЧ Co і Ni ; визначення оптимальних умов формування рівномірних масивів НЧ на різних матеріалах підкладки методом термодиспергування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету. Основні результати були отримані у ході виконання держбюджетної теми «Фазовий склад, електро- і магніторезистивні властивості плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів» (2009–2011 рр.), № 0109U001387; спільного проекту науково-технічного співробітництва «Віддалено-контрольована лабораторія для дослідження фізичних властивостей багаточарових нанорозмірних систем із спін-залежним розсіюванням електронів» (2009–2010 рр.) між Сумським державним університетом та університетом у м. Марібор (Словенія), договір № М/54-2009 від 06.03.2009 р.

Мета і задачі дослідження полягали у вивченні структурно-фазового стану та встановленні кореляції між структурно-фазовим станом і магнітооптичними, оптичними властивостями двомірних масивів НЧ Ni та Co , а також вивченні умов отримання рівномірних масивів НЧ на різних матеріалах підкладки. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові завдання:

– розробити та виготовити автоматизований програмно-апаратний комплекс для проведення термообробки зразків і програмне забезпечення для

визначення структурних характеристик масивів НЧ за даними просвітлювальної електронної (ПЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ);

– дослідити структурно-фазовий стан масивів НЧ Co і Ni та визначити оптимальні умови формування рівномірних масивів НЧ на підкладках із різних матеріалів залежно від режиму термообробки;

– дослідити магнітооптичні та оптичні властивості масивів НЧ Co і Ni;

– використовуючи дані атомно-силової мікроскопії, провести комп'ютерне моделювання залежностей намагнічування масивів НЧ та встановити відповідність із експериментальними результатами дослідження магнітооптичного ефекту Керра (МОКЕ) в масивах НЧ Co і Ni.

Об'єкт дослідження – процеси фазоутворення у масивах металевих наночастинок та їх розмірні і температурні ефекти в магнітооптичних властивостях.

Предмет дослідження – структурно-фазовий стан та морфологія масивів НЧ, ефект Керра, диспергування тонких шарів Co і Ni.

Методи дослідження: вакуумна конденсація металів, формування масивів НЧ шляхом диспергування тонких металевих шарів, просвітлювальна електронна мікроскопія та електронографія, еліпсометрія, вимірювання поздовжнього МОКЕ, комп'ютерне моделювання та числовий розрахунок параметрів морфології диспергованих плівок.

Наукова новизна отриманих результатів. Дослідження особливостей формування структурно-фазового стану та магнітооптичних і оптичних властивостей масивів НЧ дозволило отримати такі нові наукові результати.

1. Проведене комплексне вивчення впливу матеріалу підкладки, швидкості нагрівання, температури та часу відпалювання, початкової ефективної товщини шарів Ni і Co на формування двовимірних ансамблів магнітних НЧ із відносно вузьким розподілом за розміром. Установлено, що оптимальними умовами для отримання рівномірних масивів НЧ при обраному часі відпалювання 60 хв є початкова ефективна товщина плівки 1,5–2,5 нм, швидкість нагрівання зразків $\cong 50$ К/хв, температура відпалювання $T_6 \cong 900$ і 700 К для Co і Ni відповідно.

2. Уперше проведені дослідження структурно-фазового стану і магнітооптичних властивостей систем на основі плівки Cu та масивів НЧ Ni і Co. Показано, що у системах на поліїмідних (ПІ) підкладках відбувається утворення безперервного ряду т. р. (Ni, Cu) і (Co, Cu) на стадії конденсації плівки Cu. Для НЧ Co на аморфних підкладках $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ при середньому розмірі НЧ $r_{\text{сеп}} > 9$ нм відбувається утворення структури типу [матриця Cu / т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/ПІ, про що свідчить збереження гістерезису на залежностях магнітооптичного ефекту Керра після конденсації плівки Cu.

3. Уперше на основі дослідження магнітооптичних властивостей масивів НЧ Co(Ni)/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ показано, що НЧ перебувають у феромагнітному стані, а їх коерцитивність H_c і поле насичення M_s зростають із збільшенням середнього розміру НЧ.

4. На основі запропонованої методики розрахунку розмірів НЧ за АСМ-

зображеннями та комп'ютерного моделювання показано, що експериментальні та розрахункові петлі гістерезису від масивів НЧ Ni і Co корелюють між собою. Це дозволяє прогнозувати магнітні властивості НЧ залежно від їх морфології та структурно-фазового стану.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Методика формування рівномірних масивів НЧ Ni і Co може бути використана при створенні наноструктурованих поверхонь та основ для подальшого формування структур типу [немагнітна матриця + магнітні НЧ]/П.

2. Результати дослідження магнітооптичних властивостей масивів НЧ Co і Ni доводять, що метод термодиспергування металевих плівок може використовуватися для формування рівномірних масивів магнітних НЧ на відносно великих площах підкладки. Отримані таким чином наноструктуровані поверхні можуть бути використані для створення чутливих елементів сенсорної техніки, функціональних елементів мікроелектроніки тощо.

3. Методика розрахунку реальних розмірів НЧ за АСМ-зображеннями дозволяє оцінити параметри морфології масивів та провести подальше моделювання їх магнітних властивостей.

4. Самостійне значення має розроблений у процесі виконання роботи автоматизований програмно-апаратний комплекс для проведення термообробки та дослідження терморезистивних властивостей матеріалів, що дозволяє у режимі реального часу проводити керування процесом вимірювання та обробку експериментальних даних. Розроблене програмне забезпечення для обробки зображень просвітлювальної електронної мікроскопії може використовуватися для розрахунку параметрів морфології масивів наночастинок та подальшого аналізу отриманих даних.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні фізичних досліджень. Автор особисто розробив експериментальні методики, провів вимірювання, обробку та інтерпретацію отриманих результатів, розробив програмне забезпечення та здійснив комп'ютерні розрахунки і моделювання. Самостійно проводив електроннографічні та електронно-мікроскопічні дослідження. Постановку задач досліджень і узагальнення результатів здійснено спільно з науковим керівником д-м фіз.-мат. наук Проценком С. І. В обговоренні результатів досліджень брала участь д-р фіз.-мат. наук Майкова Є. (стосовно структурно-фазового стану масивів НЧ Ni і Co на поліімідних (ПІ) підкладках). Особисто автором підготовлено тексти статей [2, 3, 6] і тез доповідей [9, 11, 13, 18, 19], розроблено програмне забезпечення для аналізу морфології і здійснено комп'ютерне моделювання процесу намагнічування масивів НЧ. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах та конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: 7-й і 8-й Міжнародних конференціях «Образовательные, научные и инженерные

приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments» (Москва, 2009, 2010 pp.); 20-й і 22-й Міжнародних конференціях «СВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (Севастополь, 2010, 2012 pp.); 9-й Міжнародній конференції «Ion implantation and other applications of ions and electrons» (Kazimierz Dolny, 2012 p.); 1-й і 2-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Application and properties» (Алушта, 2011, 2012 pp.); 7-й і 8-й Міжнародних конференціях «New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation» (Zakopane, 2011, 2013 pp.); Міжнародній конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2009 p.); Міжнародній конференції «Электронная техника и технологии» (Харків, 2011 p.); науково-технічній конференції факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 2010 p.); міжнародних конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» (Львів, 2010, 2011 pp.).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 19 роботах, серед яких 5 статей – у фахових наукових журналах, 1 стаття – у матеріалах конференцій, 3 – у розширених тезах доповідей та 10 – у тезах доповідей.

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 195 посилань. Дисертацію викладено на 168 сторінках друкованого тексту, із них 82 сторінки основного тексту, 89 рис. і 10 табл., у т. ч. 61 рис. і 9 табл. на 51 окремому аркуші.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета та задачі дослідження, зазначені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, відмічений зв'язок роботи з науковою темою та міжнародним проектом науково-технічного співробітництва. Подана також інформація стосовно апробації отриманих результатів і про особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** «Масиви металевих наночастинок. Методи отримання, фізичні властивості та перспективи застосування (літературний огляд)» проведений огляд літературних даних стосовно методів синтезу, структурно-фазового стану магнітних НЧ, підходів до формування та організації двовимірних масивів НЧ, їх магнітних властивостей. Зокрема, у *першому підрозділі* зроблений аналіз методів синтезу НЧ, зазначені їх переваги та недоліки. Також розглянуті різні підходи до формування рівномірних масивів НЧ. У *другому підрозділі* проаналізовано структурно-фазовий стан та морфологію масивів магнітних і немагнітних НЧ, отриманих методом термодиспергування тонких металевих шарів на інертних підкладках. У *третьому підрозділі* проведений аналіз залежності магнітних властивостей НЧ від розміру та організації в масивах.

У **другому розділі** «Методика і техніка експерименту» описані основні методики та методи, що були використані при підготовці та дослідженні зразків.

Тонкі металеві плівки отримували методом термічної вакуумної конденсації ($P = 10^{-3}$ Па) в установці ВУП-5М при температурі підкладки $T_n = 300$ К. На першому етапі досліджень велика увага була приділена режимам термообробки, оскільки необхідно було встановити оптимальні умови для отримання масивів НЧ на аморфних тонких ПІ та аморфних масивних $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - або Al_2O_3 -підкладках. Для цього був розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс для дослідження електрофізичних властивостей плівкових матеріалів. Відпалювання також проводилось у надвисоковакуумній установці Pfeiffer Vacuum (нагрівач *tes tra* з пропорційно-диференціально-інтегральним регулятором). Аналіз структурно-фазового стану та морфології проводився методом просвітлювальної електронної мікроскопії (тонкі ПІ-підкладки) та атомно-силової мікроскопії (масивні $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - або Al_2O_3 -підкладки). Обробка даних просвітлювальної електронної мікроскопії здійснювалась із використанням спеціально розробленого програмного забезпечення для аналізу морфології масивів НЧ. Для дослідження оптичних та магнітооптичних властивостей масивів НЧ на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках були використані методи еліпсометрії та магнітооптичного ефекту Керра. Вимірювання МОКЕ проводилися в меридіальній геометрії. Вибір саме $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ обумовлений тим, що в мікроелектроніці широко використовуються Si-підкладки з власним оксидом або з тонким шаром Si_3N_4 .

Третій розділ «Структурно-фазовий стан та морфологія рівномірних масивів наночастинок на основі Ni, Co» складається з п'яти підрозділів.

У *першому підрозділі* наведено результати дослідження умов формування та вивчено структурно-фазовий стан і морфологію масивів НЧ Ni на тонких ПІ-підкладках. Електронно-мікроскопічні та електроннографічні дослідження показали, що свіжосконденсовані тонкі шари Ni з ефективною товщиною 1,5–3,5 нм мають суцільну ультрадисперсну структуру із ГЦК-решіткою. Істотна розмитість кілець на дифракційних картинах не дозволила встановити наявність домішкових фаз.

Для того щоб сформувати масиви НЧ, зразки відпалювали до різних температур із різною швидкістю нагрівання. Оптимальна швидкість нагрівання експериментально була визначена як 15 К/хв, що дозволило отримувати масиви НЧ із відносно вузьким розподілом за розміром, рівномірно розміщених на великій площі підкладки (до $1,5 \cdot 10^{-4}$ м²), та наближеною до сферичної формою НЧ. Оптимальна початкова ефективна товщина шару Ni становить 1,5 нм. При збільшенні ефективної товщини відбувається лише часткове диспергування плівок з утворенням лабіринтних структур. Збільшення температури відпалювання із 720 до 800 К приводить до незначного збільшення середнього розміру НЧ Ni (з 3,1 до 3,3 нм) та до деякого звуження гістограми розподілу за розміром (рис. 1).

Гранульовані тверді сплави, що складаються з магнітних гранул та немагнітної матриці, привертають до себе велику увагу перш за все тому, що в них спостерігається явище гігантського магнітоопору. Інформація про застосування підходу поетапного формування магнітних гранул та немагнітної

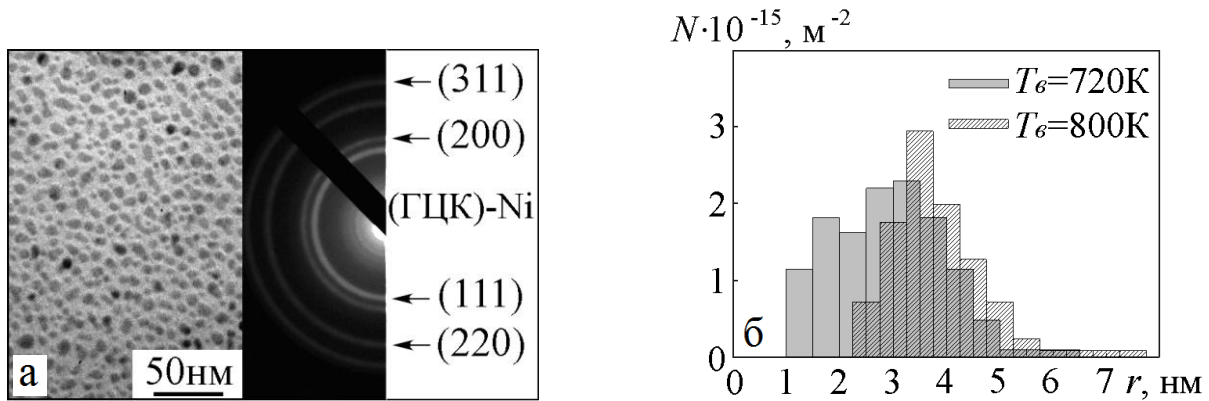


Рис. 1. Мікроструктура та відповідна їй дифракційна картина (а) від масиву НЧ Ni на ПІ, отриманих відпалюванням півки Ni(1,5) до $T_s = 800\text{K}$. Гістограми розподілу НЧ за розміром (б) ілюструють збільшення ефективного радіуса частинок при збільшенні температури відпалювання. Тут і далі в дужках – товщина в нм

матриці мають у літературі зовсім епізодичний характер. Тому отримані термічним відпалюванням масиви НЧ Ni були використані для формування подібних структур, для чого після формування на них термічним випаровуванням конденсувався тонкий шар Cu. Електронографічні дослідження показали, що характер концентраційної залежності параметра кристалічної решітки зразків відповідає правилу Vegarda (рис. 2), тож був зроблений висновок про формування безперервного ряду твердих розчинів (т. р.) (Ni, Cu) на стадії конденсації Cu (термін «безперервний ряд т. р.» використовується у зв'язку з тим, що можлива різна концентрація компонент залежно від розміру НЧ). Аналогічні дослідження були проведені на прикладі тонких шарів Co, результати яких представлені у другому підрозділі. Свіжосконденсовані на ПІ-підкладки тонкі шари Co з ефективною товщиною 1–5 нм мали ультрадисперсну структуру. Електронографічні дослідження показали наявність низькотемпературної фази ГЦП-Co у вихідних півках.

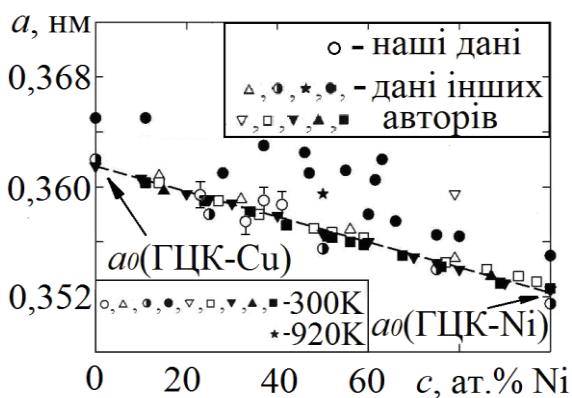


Рис. 2. Залежність параметра кристалічної решітки твердого розчину (Ni, Cu) від загальної концентрації атомів Ni

Як і для Ni, оптимальна початкова ефективна товщина Co для отримання масивів НЧ при термовідпалюванні була експериментально визначена як 1,5 нм. Було встановлено, що істотний вплив на морфологію відпалених зразків має швидкість нагрівання. Для отримання масивів НЧ Co з рівномірним розподілом на поверхні підкладки була експериментально визначена швидкість нагрівання 50 К/хв. Її зменшення до 5–15 К/хв призводить до формування нерегулярних острівцевих структур, що може бути пов'язано із збільшеннями

розміру зерен до досягнення температури, необхідної для дифузійного розпаду півки на острівці.

Результати ПЕМ-досліджень показали, що отримані в результаті відпалювання масиви НЧ Со мали високотемпературну ГЦК-Со фазу, а збільшення температури відпалювання з 870 до 1030 К приводить до зміни середнього ефективного радіуса НЧ із 4,4 до 6,5 нм (рис. 3).

Сформовані масиви НЧ Со були використані для формування структур типу [немагнітна матриця + магнітні НЧ]/П. Електроннографічні дослідження зразків після конденсації шару Си з різною ефективною концентрацією компонент також показали утворення неперервного ряду т. р. (Со, Си) вже на стадії конденсації. Залежність параметра кристалічної решітки т. р. (Со, Си) від загальної концентрації атомів Со наведена на рис. 4. Експериментальні дані добре узгоджуються з літературними та відповідають правилу Vegarda.

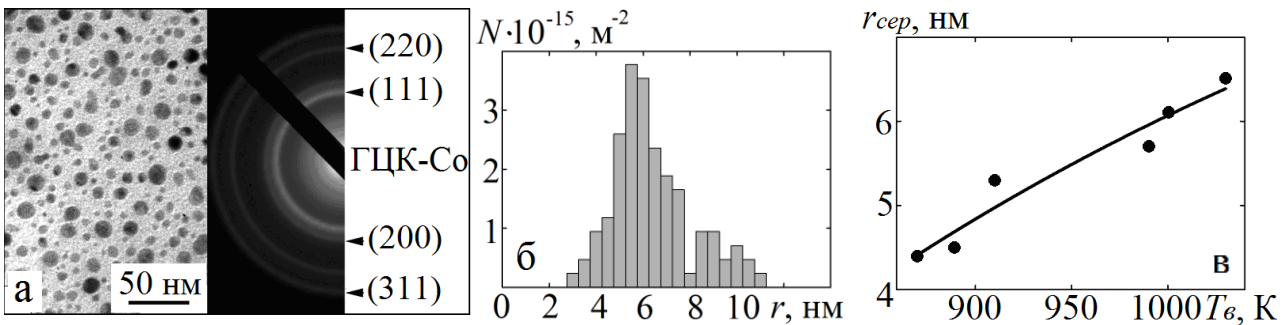


Рис. 3. Мікроструктура та відповідна їй дифракційна картина (а) від масиву НЧ Со на П, отриманих відпалюванням півки Со(1,5) до $T_{в} = 1030$ К. Гістограма розподілу НЧ за розміром (б) та графік залежності середнього радіуса НЧ від температури відпалювання (в) (початкова ефективна товщина Со 1,5 нм)

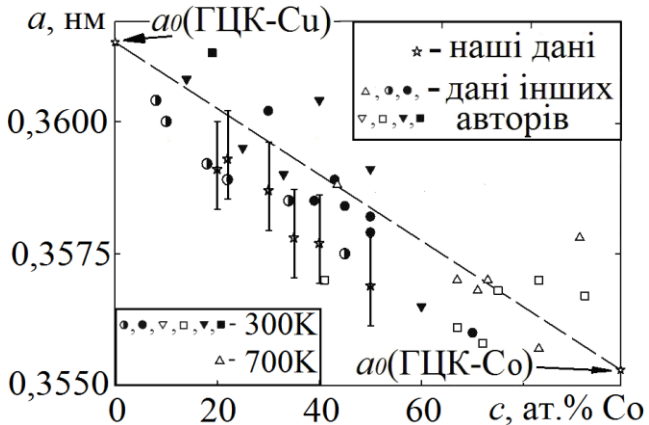


Рис. 4. Залежність параметра кристалічної решітки твердого розчину (Со, Си) від загальної концентрації атомів Со

У третьому підрозділі наведені результати дослідження впливу матеріалу підкладки та особливості процесу формування масивів НЧ Ni і Со на масивних Si_3N_4/Si - та Al_2O_3 -підкладках.

Проведені дослідження морфології зразків методом атомно-силової мікроскопії показали, що структура свіжосконденсованих металевих шарів на масивних підкладках істотно відрізняється від структури на П при однаковій ефективній товщині. Перехід від острівцевої структури до суцільної відбувається при ефективних товщинах шару Ni 5–7 нм. При відпалюванні зразків швидкість нагрівання становила 50 К/хв. Збільшення швидкості призводило до формування нерегулярних структур. АСМ-знімки поверхні показали, що при термообробці у зразках на Al_2O_3 -підкладках відбувається утворення нерегулярних структур. Це, ймовірно,

пов'язано з тим, що підкладки виготовляються спіканням порошкового Al_2O_3 , подальшим шліфуванням і перебувають в аморфному стані. При термообробці формується певна шорсткість поверхні, що заважає формуванню рівномірних масивів НЧ. Тому при підготовці зразків для подальших досліджень магнітних та магнітооптичних властивостей були використані Si_3N_4/Si -підкладки. Утворення масивів НЧ спостерігалось при відпалюванні тонких шарів Ni з початковою ефективною товщиною 1,5–5 нм, хоча їх морфологія відрізняється, оскільки збільшення товщини приводить до розширення розподілу НЧ за розміром (рис. 5).

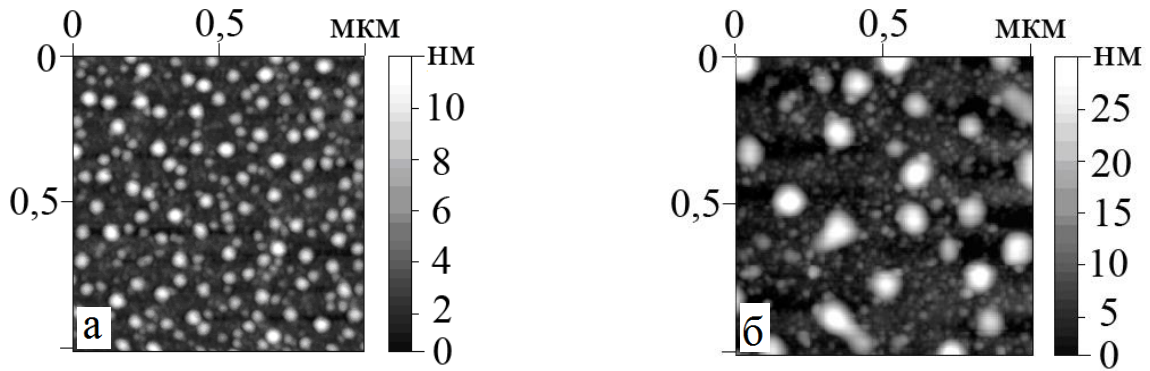


Рис. 5. АСМ-зображення масивів НЧ Ni на Si_3N_4/Si . Початкова ефективна товщина Ni становила 2,7 (а) та 7 нм (б), $T_s = 990 K$

Свіжосконденсовані на масивні підкладки шари Co також зберігали острівцеву структуру до ефективної товщини 5–7 нм. АСМ-дослідження відпалених зразків показали, що оптимальна для формування рівномірних масивів НЧ при обраному режимі відпалювання початкова ефективна товщина Co становить 1,5–2,5 нм.

Швидкість нагрівання зразків становила 50 К/хв (як і у всіх попередніх випадках, збільшення швидкості призводило до формування нерегулярних структур). Приклади АСМ-зображень масивів НЧ Co наведені на рис. 6.

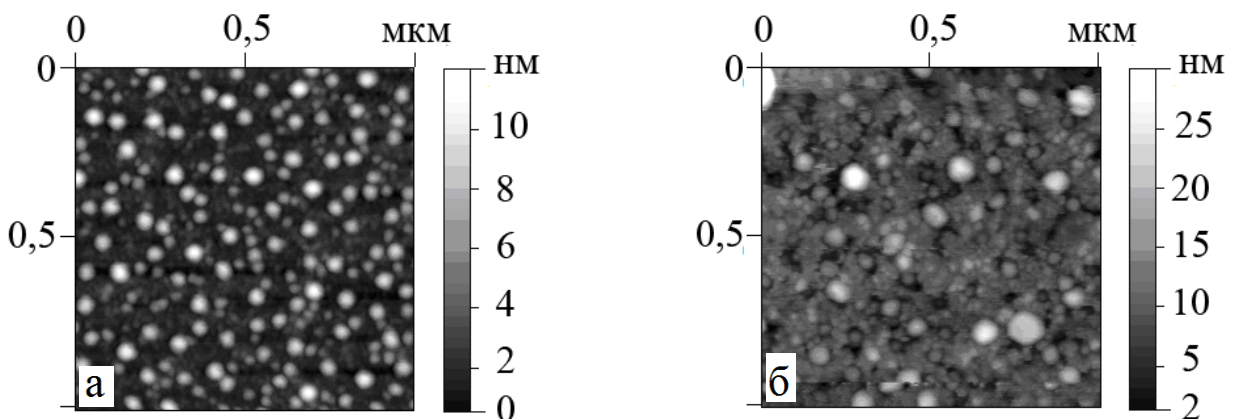


Рис. 6. АСМ-зображення масивів НЧ Co на Si_3N_4/Si . Початкова ефективна товщина Co становила 1,5 (а) та 3,5 нм (б), $T_s = 990 K$ (а), $1200 K$ (б)

Проведені вимірювання розмірів частинок на АСМ-зображеннях показали, що їх горизонтальні розміри значно перевищують вертикальні. Це частково пов'язано з деяким подовженням НЧ у горизонтальній площині і значно

більшою мірою – із впливом конволюції на АСМ-зображення. Оскільки проведення моделювання магнітних властивостей масивів НЧ вимагало знання їх точної морфології, були апробовані моделі для обчислення реальних розмірів НЧ за АСМ-зображеннями, результати яких подані у *четвертому підрозділі*.

Ефект конволюції добре відомий в атомно-силовій мікроскопії і полягає в тому, що внаслідок неідеальності форми та скінченних розмірів вістря голки АСМ результуюче зображення стає результатом згортання функцій вигляду $z(x, y)$, які описують поверхню зразка та геометрію зонда. Це може викликати спотворення форми та найчастіше проявляється у збільшених розмірах об'єктів на зображенні. Схематичне пояснення цього явища наведено на рис. 7.

Для розрахунку розмірів НЧ були використані описані в літературних джерелах ідеалізовані моделі та співвідношення, в яких досліджувані об'єкти та вістря голки АСМ мають сферичну форму (рис. 8):

$$R = \frac{D^2}{16r}, \quad (1)$$

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

де R – розрахунковий радіус частинки; r – радіус вістря голки АСМ; D – діаметр частинки на АСМ-зображенні; θ – кут при вершині вістря голки.

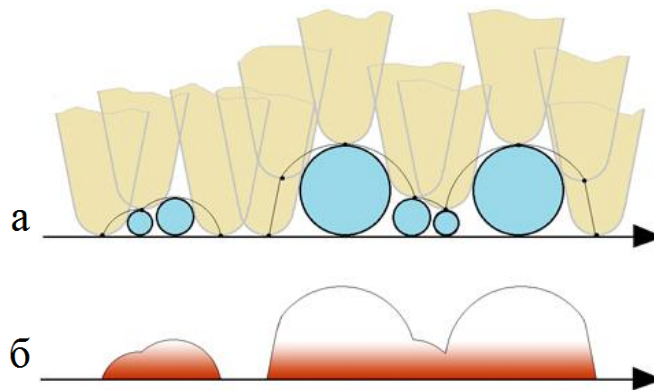


Рис. 7. Траєкторія руху голки АСМ при скануванні масиву НЧ (а) та результуючий рельєф зразка на АСМ-зображенні (б)

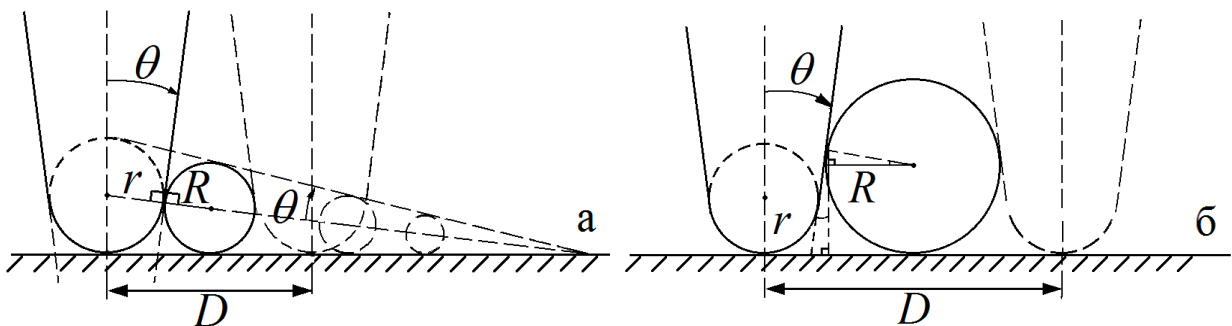


Рис. 8. Геометричні моделі для розрахунку розміру сферичних частинок для випадків, коли радіус частинки менший (а) та більший (б) за радіус вістря голки АСМ

У моделях розглядаються два випадки: коли радіус частинок R менший (співвідношення (1)) та більший (співвідношення (2)) за радіус вістря голки r . Радіус вістря голки при розрахунках був прийнятий таким, що дорівнює 12 нм (заявлений виробником номінальний радіус).

За результатами обчислень для серії масивів НЧ Ni і Co були побудовані гістограми розподілу частинок за розміром, розраховані такі параметри морфології, як середній, мінімальний, максимальний та найбільш імовірний ефективний радіус НЧ у масиві.

У **четвертому розділі** «Магнітооптичні властивості масивів НЧ Ni і Co на масивних підкладках» наведені результати досліджень МОКЕ та спектроскопічної еліпсометрії отриманих масивів НЧ Ni і Co на масивних підкладках $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Також проведене моделювання процесу перемагнічування ансамблів НЧ із різною морфологією. Розділ складається із шести підрозділів.

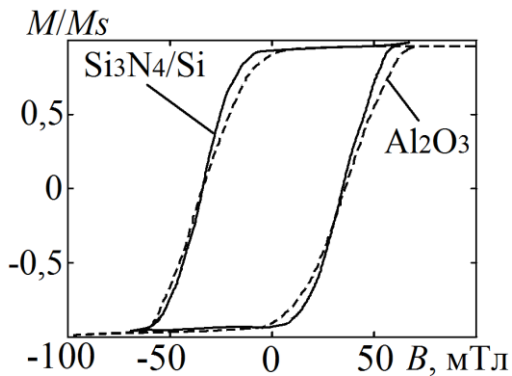


Рис. 9. МОКЕ-залежності від свіжосконденсованих плівок Ni з ефективною товщиною 7 нм на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та Al_2O_3 -підкладках

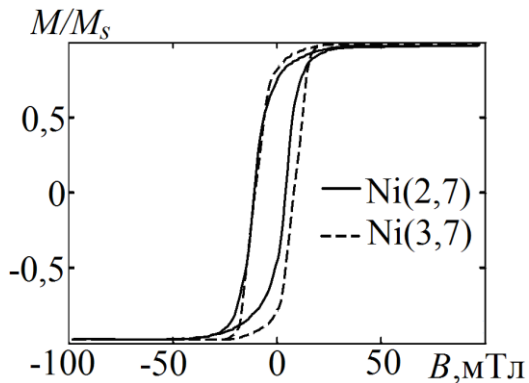


Рис. 10. МОКЕ-залежності від масивів НЧ Ni на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках (початкова ефективна товщина Ni 2,7 та 3,7 нм) після відпалювання до $T_a = 990 \text{ K}$

У першому підрозділі розглянуті результати досліджень методом МОКЕ тонких шарів Ni до та після термічної обробки.

Були досліджені свіжосконденсовані плівки Ni з різною структурою – острівцеві, лабіринтні та суцільні. Показано, що гістерезис на залежностях намагніченості виникає лише при переході до суцільної структури. На рис. 9 наведені криві намагнічування від плівок Ni на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та Al_2O_3 -підкладках з ефективною товщиною 7 нм, вимірювання проводилися в меридіальній геометрії.

Відпалюванням зразків були отримані рівномірні масиви НЧ та нерегулярні масиви острівців Ni з різними параметрами морфології. Характер поведінки наноструктур у зовнішньому магнітному полі також відрізнявся. На рис. 10 показані

МОКЕ-залежності від масивів НЧ Ni, сформованих відпалюванням плівок із початковою ефективною товщиною 2,7–3,7 нм. Середній розмір НЧ із збільшенням початкової ефективною товщини з 2,7 до 3,7 нм змінюється з 5,4 до 8,0 нм, а коерцитивність зростає із 7,0 до 8,6 мТл.

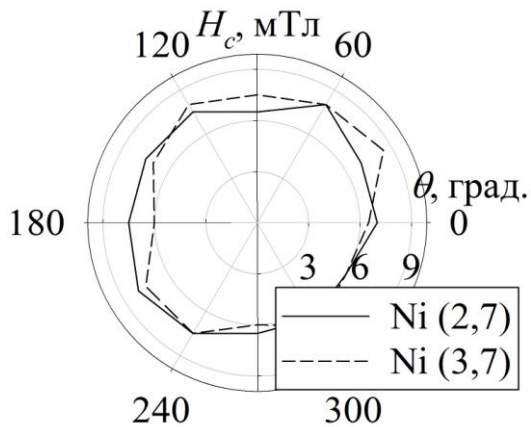


Рис. 11. Залежність коерцитивної сили масивів НЧ Ni від кута повороту зразків у площині вимірювання

зростання значень коерцитивної сили H_c і поля насичення M_s .

Незалежно від морфології отриманих наноструктур для всіх зразків спостерігалась одна спільна особливість – зміщення петлі гістерезису у від'ємний бік уздовж осі магнітного поля (хоча для структур із більшим розміром частинок це проявлялося значно менше). Це явище відоме в літературі під назвою обмінний зсув і пов'язане з особливостями взаємодії між феромагнітною (Ni) та антиферомагнітною (NiO) фазами в системі, а саме із особливостями спінової структури антиферомагнетика на межі поділу. Хоча відпалювання зразків було проведено в умовах вакууму, подальші дослідження (АФМ, МОКЕ) все ж таки проводилися в атмосфері повітря. Відомо, що із зменшенням радіусу частинок, зокрема, збільшується їх хімічна активність завдяки зростанню внеску поверхневої енергії у загальну енергію НЧ, що в свою чергу робить їх більш схильними до окислення. Тож цілком вірогідна поява поверхневого шару NiO і в складі досліджуваних НЧ Ni.

У другому підрозділі наведені результати досліджень магнітооптичних властивостей тонких шарів та масивів НЧ Co на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках. Як низькотемпературний ГЦП-Co, так і високотемпературний ГЦК-Co є магнітом'яким феромагнетиком із близькими значеннями намагніченості насичення. АСМ-дослідження показали, що перехід до суцільної плівки відбувався при ефективній товщині Co $d_{ef} \cong 5\text{--}7$ нм. Помітний гістерезис на МОКЕ-залежностях виникав при товщині Co $d_{ef} \cong 3$ нм (рис. 12). Хоча в літературних джерелах можна зустріти дані про спостереження гістерезису в надтонких шарах Co при товщині близько 5 моношарів, такі плівки вирощуються на кристалічних підкладках із дуже низькою швидкістю конденсації, що забезпечує суцільність плівок та упорядкування кристалічної структури. Істотний вплив при постійних режимах термообробки на морфологію сформованих наноструктур мала початкова ефективна товщина шару Co. На рис. 13 наведені МОКЕ-залежності від масивів НЧ із різною початковою ефективною товщиною Co.

Вимірювання були проведені при різних кутах повороту зразків і показали відсутність анізотропії магнітних властивостей масивів НЧ, що проілюстровано на залежності значення коерцитивної сили від кута повороту (рис. 11).

У цілому можна зазначити, що із збільшенням початкової ефективною товщини шару Ni при відпалюванні збільшувалась і ширина розподілу НЧ за розміром. Це, у свою чергу, приводило до згладжування петлі гістерезису,

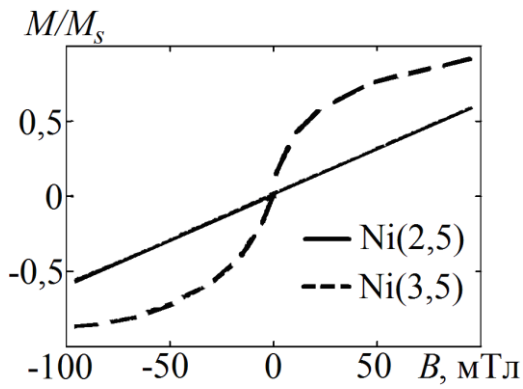


Рис. 12. МОКЕ-залежності свіжосконденсованих на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ шарів Co з ефективною товщиною 2,5 та 3,5 нм

Середній радіус НЧ становить 11,2; 10,2 та 11,1 нм. Із збільшенням початкової ефективною товщини збільшується різниця між максимальними та мінімальними розмірами НЧ. Коерцитивність масивів НЧ спочатку зростає, а потім починає зменшуватися. Такий характер залежності магнітних властивостей від розміру характерний для НЧ, адже, за деякими літературними даними, максимальна коерцитивність НЧ Co спостерігається при їх середньому ефективному радіусі $r_{\text{сер}} \cong 10$ нм. Також очевидне зростання

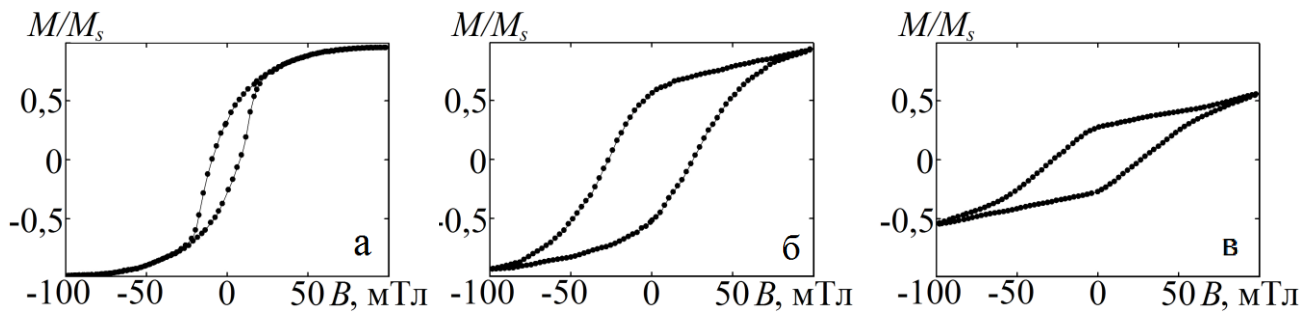


Рис. 13. МОКЕ-залежності від $\text{Co}(1,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (а), $\text{Co}(2,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (б), $\text{Co}(3,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (в) після відпалювання до $T_c = 1200$ К

поля насичення для масивів НЧ. Вимірювання МОКЕ було проведене при різних кутах повороту. Як і у випадку з Ni , була встановлена відсутність анізотропії магнітних властивостей масивів НЧ у площині вимірювання. На рис. 14 наведені залежності величини коерцитивної сили від кута повороту зразків. У ході проведення досліджень були також отримані масиви НЧ Co з

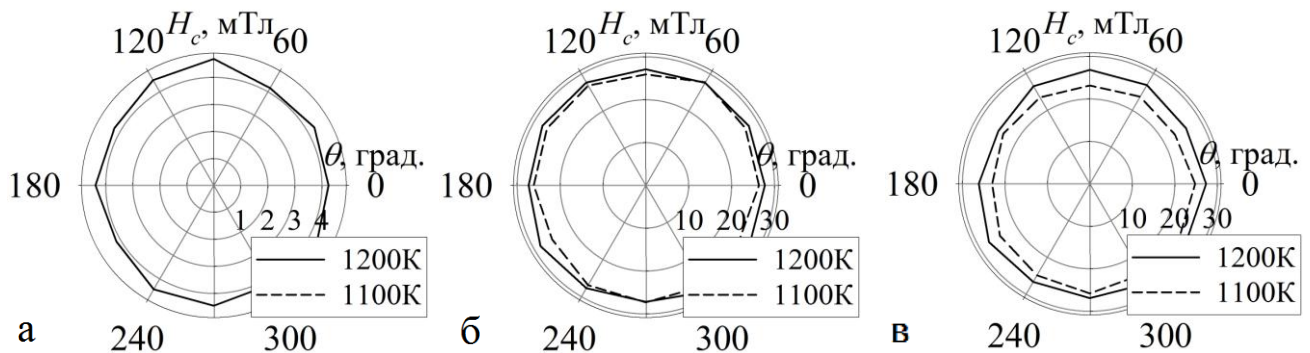


Рис. 14. Залежності коерцитивної сили масивів Co на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках від кута повороту зразків. Початкова ефективна товщина Co 1,5 (а), 2,5 (б), 3,5 нм (в). $T_c = 1100, 1200$ К

дуже вузьким розподілом за розмірами: $r \cong (4,5 \pm 2,5)$ та $(5,1 \pm 2,5)$ нм. МОКЕ-залежності наведені на рис. 15. Очевидно, що поле насичення для цих масивів НЧ має значно менше значення порівняно із розглянутими раніше.

За результатами дослідження МОКЕ, в масивах НЧ Со була побудована узагальнена залежність коерцитивної сили H_c від середнього ефективного радіуса НЧ $r_{сер}$ (рис. 15 б). Максимального значення H_c набуває при $r_{сер} \cong 10$ нм, подальше зменшення коерцитивної сили при збільшенні $r_{сер}$ пов'язане із зародженням доменної структури в НЧ.

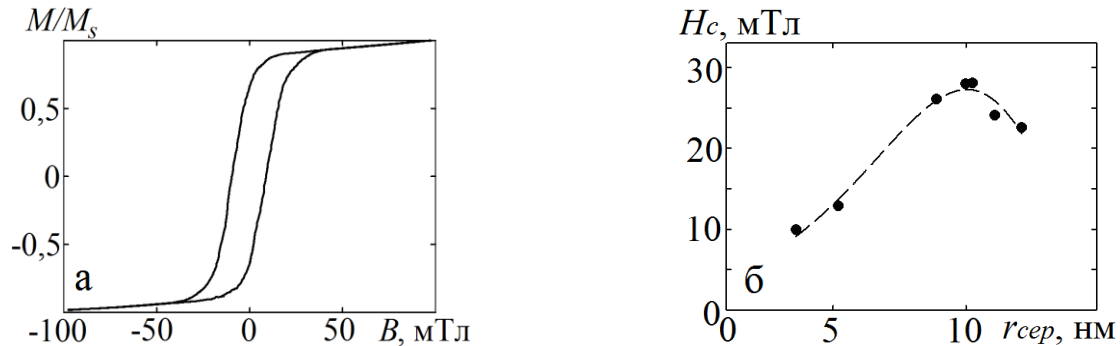


Рис. 15. МОКЕ-залежність від $Co(1,5)/Si_3N_4/Si$ (а) після відпалювання до $T_g = 1020$ К та залежність коерцитивної сили H_c від середнього ефективного радіуса $r_{сер}$ НЧ Со (б)

У третьому підрозділі розглянута методика формування гранульованих твердих сплавів типу [немагнітна матриця + магнітні НЧ]/П на базі масивів НЧ Со. Загалом гранульовані тверді сплави на основі Cu та Со викликають інтерес завдяки спостереженню в них перш за все явища гігантського магнітоопору. У цілому структури такого типу отримують одночасною або пошаровою конденсацією матеріалів із подальшою термообробкою. Однак такий підхід має свої недоліки: сформовані таким методом гранули Со випадково розподіляються в матриці т. р. (Со, Cu), дуже складно контролювати їх форму та розмір. До того ж досить складно точно визначити фазовий склад отримуваних таким чином структур. Альтернативним є підхід, в якому формування масиву магнітних НЧ Со та немагнітної матриці Cu здійснюється окремо. Однак необхідно відзначити, що кількість робіт, в яких використовується така методика, залишається дуже обмеженою і має фрагментарний характер.

На сформовані масиви НЧ Со (початкова ефективна товщина Со 1,5–3,5 нм) був сконденсований шар Cu (ефективна товщина 20 нм). Зверху зразки були вкриті шаром Au з ефективною товщиною 3 нм для запобігання окисленню. Дослідження МОКЕ показали наявність гістерезису на залежностях, що свідчить про формування структур типу немагнітна матриця Cu + т. р. (Со, Cu) із упродовженнями НЧ Со.

У четвертому підрозділі викладені теоретичні основи, які були використані у подальшому при моделюванні процесу намагнічування масивів НЧ Ni і Со. Також наведено обґрунтування вибору значень вхідних параметрів.

При моделюванні процесу намагнічування масивів НЧ був використаний програмний пакет ООММФ. Динаміка розподілу спінів та ефективне магнітне поле визначаються за співвідношеннями:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma\vec{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha\vec{m} \times \frac{\partial\vec{m}}{\partial t}, \quad (3) \quad \vec{m} = \frac{\vec{M}}{M_s}, \quad (4)$$

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{M}}, \quad (5) \quad E_{tot} = E_{exch} + E_d + E_{ext} + E_{an}, \quad (6)$$

де \vec{M} – щільність магнітного моменту (намагніченість); M_s – намагніченість насичення; γ – гіромагнітне співвідношення; \vec{H}_{eff} – ефективне магнітне поле; α – параметр загасання Гільберта; E_{tot} , E_d , E_{exch} , E_{ext} , E_{an} – повна вільна, магнітостатична енергії та енергії обмінної взаємодії, системи в зовнішньому магнітному полі, кристалічної анізотропії відповідно. Параметри матеріалів були визначені з літературних даних, їх значення наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення параметрів матеріалів, які були використані у розрахунках

Матеріал	Поле насичення M_s , А/м	Параметр обмінної взаємодії A , Дж/м	Константа кристалографічної анізотропії K_1 , Дж/м ³	Параметр загасання α
ГЦК-Ni	450	$0,9 \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^3$	0,5
ГЦК-Co	1200	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^5$	0,5

Згідно з визначеними параметрами було здійснене моделювання процесів намагнічування масивів НЧ Ni і Co, результати якого описані у *п'ятому підрозділі*. Маски для розрахунку відтворювалися згідно з отриманими за допомогою АСМ зображеннями без та з урахуванням співвідношень (1) та (2). Результати моделювання показали, що обчислені без урахування впливу ефекту конволюції магнітні залежності в цілому абсолютно не відповідають експериментальним даним МОКЕ. Після обробки зображень за описаною методикою вдалося досягнути кореляції між розрахованими магнітними та експериментальними МОКЕ залежностями (рис. 16).

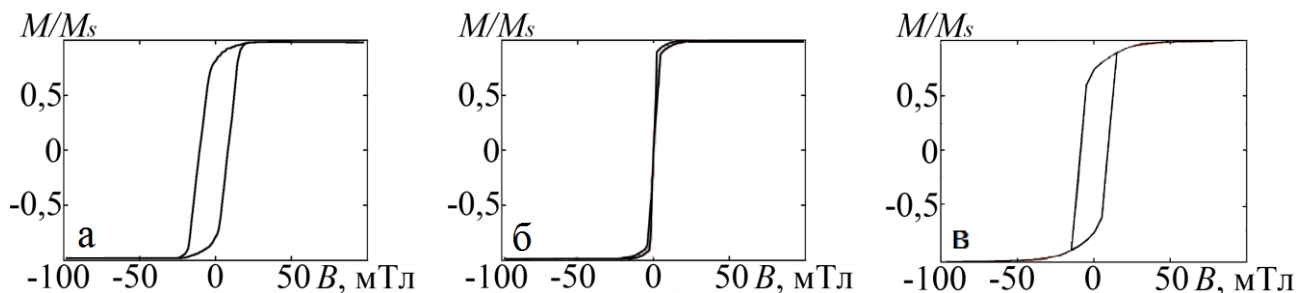


Рис. 16. Гістерезис МОКЕ масиву НЧ Ni на Si_3N_4/Si -підкладці (а), розраховані без (б) та з (в) урахуванням ефекту конволюції магнітні залежності

У шостому підрозділі наведені результати дослідження оптичних властивостей масивів НЧ Co. Метод еліпсометрії дозволяє за експериментальними значеннями амплітуди Ψ та фазового зсуву Δ визначити оптичні константи та товщину шарів. Існують деякі особливості при

застосуванні цього методу для вивчення масивів НЧ. Зокрема, завдяки існуванню проміжків між частинками оптичні показники (n, k) таких наноструктур мають деяке ефективне значення, яке буде залежати від параметрів матеріалу НЧ, їх форми та щільності розташування, оптичних параметрів середовища, в якому проводяться вимірювання.

Цей метод був використаний для перевірки даних АСМ-мікроскопії. Вимірювання були проведені до та після відпалювання зразків із початковими ефективними товщинами шару Со 1,5 та 1,8 нм. За даними АСМ, середня висота сформованих після відпалювання масивів НЧ становить 3,3 та 3,6 нм відповідно.

Для того щоб визначити оптичні константи для матеріалів та їх товщину, було використане програмне забезпечення, в якому за експериментальними значеннями Ψ та Δ за допомогою генетичного алгоритму розв'язується обернена задача еліпсометрії.

У результаті розрахунків були визначені коефіцієнт загасання k , відбиття n та товщини окремих шарів. Товщина шару Si_3N_4 становить $(294,8 \pm 0,3)$ нм. Значення оптичних параметрів масивів НЧ Со близькі до табличних для плівкового Со: $n = 2,272 \pm 0,02$ (табличне 2,213), $k = 4,114 \pm 0,104$ (табличне 4,171). Визначена товщина масивів НЧ фактично збігається з розрахованою за АСМ-зображеннями середньою висотою НЧ $h_{\text{сер}}$: 3,5 ($h_{\text{сер}} = 3,3$) та 3,7 ($h_{\text{сер}} = 3,6$) нм.

ВИСНОВКИ

1. Вибором режимів термодиспергування, методами просвітлювальної електронної та атомно-силової мікроскопії встановлено оптимальні умови для формування масивів НЧ Ni і Со з вузьким розподілом за розміром та рівномірним розподілом на великих площах підкладки методом термодиспергування тонких металевих шарів:

- проаналізовано вплив термічного відпалювання на структурно-фазовий стан тонких шарів Ni і Со. При відпалюванні плівок із початковою ефективною товщиною 1,5–2,0 нм до $T_g \cong 700$ К (Ni) та $T_g \cong 900$ К (Со) відбувається перехід від суцільної ультрадисперсної структури до масиву НЧ. Збільшення T_g призводить до поступового незначного зростання $r_{\text{сер}}$ НЧ із збереженням характеру розподілу за розміром. Оптимальна швидкість нагрівання становить 50 К/хв при часі відпалювання 1 год. Отримані НЧ Ni і Со мають ГЦК-фазу;

- уперше проаналізовано вплив матеріалу підкладки на морфологію свіжосконденсованих та відпалених тонких шарів. Свіжосконденсовані на ПІ підкладки плівки Ni і Со суцільні при ефективній товщині 1,5 нм і більше, в той час як перехід до суцільної структури в шарах на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та Al_2O_3 -підкладках відбувається при ефективній товщині 5–7 нм. При однаковій ефективній товщині та режимі відпалювання середній розмір НЧ на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ підкладках у 1,5–2 рази більший, ніж на полімерних. У цілому збільшення початкової ефективною товщини шарів призводить до розширення розподілу НЧ за розміром та подальшого розупорядкування морфології масивів НЧ;

- вивчено вплив швидкості нагрівання шарів на формування масивів НЧ. При малих значеннях приблизно 5–10 К/хв відпалювання призводить до формування острівців довільної форми з широким розподілом за розміром та нерегулярним розподілом на підкладці, що, ймовірно, пов'язано із проходженням процесу кристалізації з утворенням великих кристалітів замість малих НЧ.

2. Уперше досліджено структурно-фазовий стан структур на основі плівок Cu та термодиспергованих тонких шарів Ni і Co. Результати розшифрування електроннограм свідчать про утворення т. р. (Ni, Cu) і (Co, Cu) при конденсації шару Cu на масиви НЧ Ni/ПІ і Co/ПІ, отримані методом термодиспергування. При конденсації Cu на масиви НЧ Co/Si₃N₄/Si відбувається формування структур типу [матриця Cu/т. р. (Co,Cu) + НЧ Co]/П, про що свідчить гістерезис на МОКЕ-залежностях. Це пояснюється більшими розмірами НЧ Co на Si₃N₄/Si-підкладках і відповідно меншою дифузією атомів Cu в НЧ Co на стадії конденсації міді.

3. Уперше встановлена кореляція між структурно-фазовим станом, морфологією та магнітооптичними властивостями тонких шарів Ni і Co на Si₃N₄/Si-підкладках. Поява гістерезису в свіжосконденсованих шарах Ni спостерігається після переходу від острівцевої до суцільної структури плівок. У тонких свіжосконденсованих шарах Co гістерезис з'являється при досягненні ефективної товщини $d_{ef} \cong 3$ нм. У всіх сформованих масивах НЧ Ni і Co спостерігається гістерезис на МОКЕ-залежностях. У цілому збільшення r_{sep} НЧ призводить до збільшення коерцитивної сили H_c та поля насичення M_s . Для НЧ Co максимального значення $H_c \cong 28$ мТл набуває при $r_{sep} \cong 10$ нм.

4. Використані геометричні моделі та співвідношення для оцінки реального розміру НЧ за АСМ-зображеннями дозволяють провести більш точне прогнозування магнітооптичних властивостей масивів НЧ. Комп'ютерне моделювання з використанням відтворених за АСМ-даними модельних зображень показало повне неспівпадіння розрахованих та експериментальних петель магнітного гістерезису. Після обробки модельних зображень згідно із запропонованою методикою вдалося досягти кореляції між розрахованими магнітними залежностями та експериментальними даними МОКЕ.

5. Методом еліпсометрії проведені дослідження оптичних властивостей тонких шарів Co на Si₃N₄/Si-підкладках до та після термообробки. Розраховані за експериментальними даними оптичні константи шарів Co відповідають табличним значенням. Розрахована середня товщина для масиву НЧ узгоджується з визначеною за АСМ-зображеннями середньою висотою НЧ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Зленко В. О. Розрахунок реальних розмірів наночастинок за АСМ зображеннями та моделювання їх магнітооптичних властивостей / В. О. Зленко, М. Г. Демиденко, С. І. Проценко // Ж. нано- електрон. фіз. – 2013. – Т. 5, № 3. – 03055-(1–7с).

2. Зленко В. О. Формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним розподілом магнітних гранул на основі масивів наночастинок Co / **В. О. Зленко**, М. Г. Демиденко, С. І. Проценко, А. В. Боюн, А. А. Возний // Ж. нано-електрон. фіз. – 2012. – Т. 4, № 4. – 04023-(1–6сс).

3. Зленко В. О. Двошарові плівки Cu / наночастинок Ni / підкладка / **В. О. Зленко**, С. І. Проценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 607–615.

4. Зленко В. О. Одержання малих частинок Cu і Ni методом диспергування / **В. О. Зленко**, С. І. Проценко // Металлофіз. и новейш. технол. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 495–500.

5. Zlenko V.A. Automated complex for thermoresistive properties investigation of nanostructured film systems / **V.A. Zlenko**, S. I. Protsenko, R. Safaric // J. Nano-Electron. Phys. – 2009. – V. 1, № 2. – P. 29–35.

6. Zlenko V. A. Synthesis and magneto-optical properties of Co nanoparticle arrays / **V.A. Zlenko**, M. G. Demydenko, S. I. Protsenko // Proceedings of the International conference «Nanomaterials: applications and properties». – 2012. – V. 1, № 4. – P. 04MFPN18(4pp).

7. Зленко В. А. Массивы наночастиц кобальта для устройств хранения информации / **В. А. Зленко**, С. И. Проценко // Proceedings of the 22-th International Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology. – Sevastopol: SevNTU, 2012. – P. 737-738.

8. Zlenko V. Dispersed Co thin films on polyimide substrate / **V. Zlenko**, S. Protsenko // Proceedings of the International conference «Nanomaterials: applications and properties». – 2011. – V. 1, № 1. – P. 221–223.

9. Зленко В. А. Получение массивов наночастиц Co на полиимидной подложке / **В. А. Зленко** // Материалы Международной конференции «Электронная техника и технологии». – Харьков: ХНУРЕ, 2011. – С. 50–51.

10. Zlenko V. Cu-Ni thin film solid solutions obtained on the basis of Ni nanoparticle arrays / **V. Zlenko**, S. Protsenko // Proceedings of the 7-th International Conference “NEET–2011”. – Zakopane: Lublin University of Technology, 2011. – P. 192.

11. Zlenko V. Morphology of nanostructured materials: AFM study and data processing / **V. Zlenko**, M. Demydenko, S. Protsenko // Proceedings of the 8-th International Conference “NEET–2013”. – Zakopane: Lublin University of Technology, 2013. – P. 131.

12. Зленко В. О. Утворення магнітних металевих наночастинок при диспергуванні тонких плівок Co / **В. О. Зленко**, С. І. Проценко // Тези доповідей «Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика-2011». – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2011. – С. С14.

13. Zlenko V. Transmission electron microscopy studying of Co nanoparticle

massives / **V. Zlenko**, M. Demydenko, S. Protsenko // Materials of the IX-th international conference «Ion implantation and other applications of ions and electrons». – Kazimier Dolny (Poland): Maria Curie University, 2012. – P. 122.

2. Наукові праці апробаційного характеру

14. Зленко В. А. Автоматизированный комплекс исследований электрофизических свойств тонкопленочных материалов / **В.А. Зленко**, С. И. Проценко // Сборник трудов Восьмой Международной научно-практической конференции «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments. – Москва: РУДН, 2009. – С. 297–299.

15. Зленко В. А. Наноразмерные островковые структуры Ni на полиимидной подложке / **В. А. Зленко**, С. И. Проценко // Proceedings of the 20-th International Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology. – Sevastopol: SevNTU, 2010. – P. 852–853.

16. Зленко В. А. Программное обеспечение для проведения анализа морфологических особенностей наночастиц и наноразмерных объектов / **В. А. Зленко**, С. И. Проценко // Сборник трудов Девятой международной научно-практической конференции «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments». – Москва: РУДН, 2010. – С. 151–153.

17. Зленко В. О. Отримання металомістких полімерних наноконкомпозитів на основі Cu та Ni / **В. О. Зленко**, С. І. Проценко // Тези доповідей «Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика–2010». – Львів:ЛНУ ім. І. Франка, 2010. – С. А19.

18. Зленко В. О. Програмно-апаратний комплекс для досліджень електрофізичних властивостей багаточарових плівкових систем / **В. О. Зленко**, С. І. Проценко, Р. Сафаріч // Матеріали 9-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах». – Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2009. – С.77.

19. Зленко В. О. Отримання наноструктур Ni та Cu на поверхні поліімідної плівки / **В. О. Зленко** // Матеріали науково-практичної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету. – Суми: СумДУ, 2010. – С. 108–109.

АНОТАЦІЯ

Зленко В. О. Структурні характеристики і магнітооптичні властивості масивів наночастинок Co і Ni, отриманих методом термодиспергування. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2014.

Дисертацію присвячено комплексному дослідженню магнітооптичних, оптичних властивостей, структурно-фазового стану, морфології та умов формування масивів НЧ Ni і Co методом термодиспергування тонких металевих шарів на аморфних підкладках. У роботі вивчено вплив умов термообробки, матеріалу підкладки, ефективної товщини плівок на морфологію масивів НЧ. Методом просвітлювальної електронної мікроскопії досліджено структурно-фазовий стан масивів НЧ Ni і Co на поліімідних (ПІ) підкладках, а також особливості фазоутворення в структурах на основі плівки Cu та масивів НЧ Ni (Co) на ПІ ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$)-підкладках. Методом атомно-силової мікроскопії досліджена морфологія масивів НЧ на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках. Досліджені магнітооптичні властивості свіжосконденсованих та відпалених тонких шарів Ni і Co. Проведене теоретичне моделювання петель магнітного гістерезису масивів НЧ Ni і Co. За даними спектроскопічної еліпсометрії, розрахована середня товщина масивів НЧ Co відповідно корелює із величиною середньої висоти НЧ на АСМ-зображеннях.

У результаті досліджень були розроблені рекомендації щодо застосування метода термодиспергування тонких металевих шарів для формування масивів магнітних НЧ Ni і Co з вузьким розподілом за розміром на великих підкладках.

Ключові слова: магнітні наночастинки, диспергування тонких плівок, гранульовані тверді сплави, атомно-силова мікроскопія, еліпсометрія, магнітооптичний ефект Керра.

АННОТАЦИЯ

Зленко В. А. Структурные характеристики и магнитооптические свойства массивов наночастиц Co и Ni, полученных методом термодиспергирования. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2014.

Диссертация посвящена комплексному исследованию магнитооптических, оптических свойств, структурно-фазового состояния, морфологии и условий формирования массивов НЧ Ni и Co методом термодиспергирования тонких металлических слоёв на аморфных подложках. В работе изучено влияние условий термообработки, материала подложки, эффективной толщины плёнок на морфологию массивов НЧ. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучено структурно-фазовое состояние массивов НЧ Ni и Co на полиимидных (ПИ) подложках, а также особенности фазообразования в структурах на основе пленки Cu и массивов НЧ Ni (Co) на ПИ ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$)-подложках. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология массивов НЧ на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -подложках. Исследованы магнитооптические свойства свежесконденсированных и отожженных тонких слоёв Ni и Co. Установлено влияние морфологии массивов НЧ на магнитооптические свойства.

Проведенные методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии исследования свежеконденсированных тонких слоев Ni и Co на разных материалах подложки показали, что пленки на ПИ-подложках имеют сплошную ультрадисперсную структуру даже при малых толщинах 1–1,5 нм. Для образцов на массивных Si₃N₄/Si- и Al₂O₃-подложках переход от островковой к сплошной пленке происходит при толщинах 5–7 нм. Размер полученных после отжига НЧ в массивах на ПИ подложках в среднем в 1,5–2 раза меньше, чем на массивных Si₃N₄/Si и Al₂O₃. Данные электронографии показали, что после отжига все полученные НЧ, как Ni, так и Co, имеют ГЦК-фазу. На структуру отожженных образцов так же влияет режим термообработки. Экспериментально была установлена оптимальная скорость нагревания образцов (50 К/мин). В целом наблюдается увеличение средних размеров НЧ и уменьшение их количества с увеличением температуры отжига, что объясняется проявлением оствальдовского дозревания НЧ.

Исследования МОКЕ показали, что полученные массивы НЧ находятся в ферромагнитном состоянии, причем с увеличением размеров НЧ наблюдается увеличение поля насыщения M_s и коэрцитивности H_c . При конденсации матрицы Cu на массивы НЧ на ПИ-подложках наблюдается образование твердых растворов (Ni, Cu) и (Co, Cu), в то время как для НЧ на Si₃N₄/Si происходит формирование структур типа [матрица Cu / т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/П, о чем свидетельствует гистерезис на МОКЕ-зависимостях.

Использованные в работе геометрические модели и соотношения для расчета реального размера НЧ по АСМ изображениям позволили провести точное моделирование петель магнитного гистерезиса полученных наноструктур. При расчетах использовались как оригинальные АСМ-изображения массивов НЧ, так и обработанные согласно описанным моделям. В результате обработки форма НЧ приближается от плоской к эллиптической и сферической.

Проведены исследования оптических свойств массивов НЧ Co. Рассчитанная по данным эллипсометрии средняя толщина массивов НЧ Co хорошо коррелирует со значением средней высоты НЧ на АСМ-изображениях.

В результате исследований были разработаны рекомендации по использованию метода термодиспергирования тонких металлических слоёв для формирования массивов магнитных НЧ Ni и Co с узким распределением по размерам на больших подложках.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, диспергирование тонких пленок, гранулированные твердые сплавы, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия, магнитооптический эффект Керра.

ABSTRACT

Zlenko V.A. Structural characteristics and magneto-optical properties of Ni and Co nanoparticle arrays, obtained by thermal dewetting method. – Manuscript.

Thesis for the degree candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 – physics of solid state. – Sumy State University, Sumy, 2014.

The thesis is devoted to the study of magneto-optical and optical properties, structural- phase state, morphology and formation conditions of arrays of Ni and Co nanoparticles (NPs) by thermal dewetting of thin metal layers on amorphous substrates. In this work, the effect of thermal annealing conditions, substrate material, initial effective film thickness on the morphology of NP arrays was studied. By method of transmission electron microscopy and atomic force microscopy the structural phase state of Ni and Co NP arrays on polyimide (PI) substrates has been studied, as well as the phase formation in structures based on Cu film and Ni (Co) NP arrays on PI ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$) substrates. Morphology of NP arrays on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ substrates was investigated by atomic force microscopy. Magneto-optical properties of thin Ni and Co layers has been studied before and after annealing. The theoretical modeling of magnetic hysteresis loops of Ni and Co NP arrays done. According to spectroscopic ellipsometry data calculated average thickness of Co NPs correlates well with the value of average NPs height on AFM images.

The studies allowed to develop guidelines for using of thermal dewetting thin metal layers method for producing of magnetic Ni and Co NP arrays with a narrow size distribution over large substrates.

Keywords: magnetic nanoparticle, dewetting of thin films, granular solid alloys, atomic force microscopy, ellipsometry, magneto-optical Kerr effect.

Підписано до друку 14.02.2014.
Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.