

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

**Зленко Віталій Олександрович**

УДК 537.622.4,537.624.8,537.632.3,539.234

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

01.04.07 – фізика твердого тіла

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

**Проценко Сергій Іванович,**

доктор фізико-математичних наук,

доцент

**Суми 2014**

## ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 МАСИВИ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ.....	9
1.1. Методи отримання магнітних наночастинок.....	9
1.2. Структурно-фазовий стан та морфологія масивів наночастинок.....	21
1.3. Магнітні властивості НЧ та їх масивів.....	25
Висновки до розділу 1.....	32
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	33
2.1. Методика формування масивів наночастинок на тонких поліімідних підкладках.....	34
2.1.1. Методика формування поліімідних підкладок.....	34
2.1.2. Формування масивів металевих наночастинок на поліімідних підкладках.....	36
2.1.2.1. Методика формування тонких металевих плівок.....	39
2.1.2.2. Термообробка зразків.....	40
2.1.3. Дослідження структурно-фазового стану та морфології поверхні масивів наночастинок.....	47
2.1.3.1. Методика дослідження структурно-фазового стану масивів наночастинок.....	47
2.1.3.2. Аналіз структури масивів наночастинок.....	49
2.2. Методика формування та дослідження масивів наночастинок на масивних підкладках.....	52
2.2.1. Формування масивів наночастинок на масивних підкладках $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	52
2.2.2. Дослідження морфології поверхні зразків.....	54

2.2.3. Дослідження магнітооптичних властивостей зразків.....	55
2.2.3.1. Дослідження магнітних властивостей масивів наночастинок за допомогою магнітооптичного ефекту Керра.....	55
2.2.3.2. Дослідження оптичних властивостей зразків методом спектроскопічної еліпсометрії.....	59
Висновки до розділу 2.....	61
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА МОРФОЛОГІЯ РІВНОМІРНИХ МАСИВІВ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ Ni, Co.....	62
3.1. Рівномірні масиви наночастинок Ni та формування структур типу [Cu/т. р. (Ni, Cu) + НЧ Ni]/П.....	62
3.2. Рівномірні масиви наночастинок Co та формування структур типу [Cu/т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/П.....	73
3.3. Морфологія масивів НЧ на Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si та Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> підкладках.....	85
3.4. Аналіз АСМ-зображень масивів НЧ.....	100
Висновки до розділу 3.....	113
РОЗДІЛ 4 МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСИВІВ НЧ Ni і Co НА МАСИВНИХ ПІДКЛАДКАХ .....	114
4.1. Магнітооптичні властивості тонких шарів Ni на Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si-підкладках...	114
4.2. Магнітооптичні властивості тонких шарів Co на Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si-підкладках...	120
4.3. Магнітооптичні властивості структур [Cu/т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/П.....	128
4.4. Параметри та математична модель для розрахунку процесу перемагнічування ансамблів феромагнітних наночастинок.....	130
4.5. Результати моделювання процесу намагнічування ансамблів НЧ Ni та Co у змінному магнітному полі.....	136
4.6. Оптичні властивості масивів НЧ Co .....	141
Висновки до розділу 4.....	144
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147

## ВСТУП

**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  $\text{Co}$  і  $\text{Ni}$ ; 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 багат шарових 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 магніто-оптичного 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 електроннографія, 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  $T_g \cong 900$  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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si при середньому розмірі НЧ  $r_{сер} > 9$  нм відбувається утворення структури типу [матриця Cu/т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/П, 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)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 використовуватись 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 підкладках). Особисто автором підготовлено тексти статей [149, 150, 173] і тез доповідей [139, 146, 154, 174, 180], 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 і обговорені на таких конференціях: Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені і 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» (м. Харків, 2009 p.); Міжнародній конференції «Электронная техника и технологии» (м. Харків 2011 p.); Науково-технічних конференціях факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 2010 p.); Міжнародних конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» (м. Львів, 2010, 2011 pp.).

**Публікації.** Результати дисертації опубліковані у 19 роботах, серед яких 5 статей [137, 143, 149, 150, 181] – у фахових наукових журналах, 1 стаття – у матеріалах конференцій [173], 3 – у розширених тезах доповідей [141, 147, 148] та 10 – у тезах доповідей [139, 140, 142, 146, 154–157, 174, 180].

**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.



## РОЗДІЛ 1

# МАСИВИ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

### 1.1. Методи отримання магнітних наночастинок

Величезна кількість наукових робіт, особливо в останнє десятиріччя, присвячена методам синтезу наночастинок феромагнітних металів, їх оксидів та сплавів. Слід зазначити, що більшість методів, які описані у роботах останніх років, так чи інакше пов'язані із використанням хімічних реакцій, синтезом у каталітичних системах тощо. Ще одним відносно новим напрямком, який останнім часом почав стрімко розвиватися, є так званий «зелений синтез» з використанням біологічних об'єктів та органічних речовин.

В літературі зустрічається декілька варіантів класифікації методів отримання наночастинок, однак найчастіше використовують два з них. В першому варіанті класифікації символізує підхід до процесу синтезу нанорозмірних частинок. За цією класифікацією всі методи поділяють на «зверху-вниз» (диспергаційні) та «знизу-вверх» (конденсаційні). Перша група об'єднує досить невелику кількість методів. До найбільш застосовуваних та висвітлених в літературі слід віднести наступні.

1. Детонаційний синтез. У ряді робіт китайських вчених висвітлюється застосування цього методу для синтезу одно- та двокомпонентних НЧ металів та їх сполук [1–7]. Так в роботах [1, 4] описаний синтез НЧ Fe та його карбідів в вуглецевій та графітовій оболонці. Детонація вибухових речовин здійснювалась в атмосфері  $N_2$  для проведення хімічних реакцій та зменшення розміру отримуваних НЧ. Зокрема в [4] показано, що розміри отриманих НЧ ОЦК-Fe складають 15–50 нм (середній розмір 34,64 нм), а їх форма змінюється від майже сферичної до еліптичної. Оболонка НЧ складається з аморфного C товщиною 4–5 нм. Також у фазовому складі присутні домішки N, Co, F, Ni, Ca, Ra та Si. Результати досліджень магнітних властивостей свідчать про те, що НЧ

знаходяться у суперпарамагнітному стані. В роботі [2] показана можливість контролю фазового складу НЧ підбором складу початкової суміші. Вченим вдалося синтезувати детонаційним методом суперпарамагнітні НЧ ОЦК-Fe розмірами 10–50 нм, феромагнітні НЧ  $\text{Fe}_2\text{C}$  (20–55 нм) та  $\text{Fe}_3\text{C}$  (10–50 нм). Всі отримані НЧ були вкриті оболонкою С.

Можливість отримання двокомпонентних НЧ  $\alpha, \gamma\text{-(Fe, Ni)}$  у оболонці С показана у [5]. Синтезовані НЧ мали сферичну форму і розміри 10–50 нм. Синтез НЧ Ni та його сполук показаний у роботі [6]. При збільшенні вмісту парафіну у вибуховій речовині фазовий склад частинок змінювався від ГЦК-NiO, до ГЦК-Ni та ГЦК-Ni<sub>3</sub>C. Розміри синтезованих НЧ складали 5–30 нм. Синтез НЧ ГЦК-Co розміром 22–56 нм в оболонці С показаний в роботі [7]. Отримані НЧ знаходяться у суперпарамагнітному стані.

2. Диспергаційні методи. Використовують різні підходи до диспергування матеріалів. У поєднанні з іншими методами часто застосовується дроблення під дією ультразвуку. Так у роботах [8, 9] показане поєднання ультразвуку з механічним дробленням для отримання НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . У роботі [8] отримані НЧ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Вихідний порошок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  подрібнювався механічно та за допомогою ультразвуку. Додавання сурфактанту дозволило зменшити середній розмір частинок з 573 до 35 нм.

Синтез НЧ  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  описаний в роботі [9]. Вихідний матеріал механічно подрібнювався у розчині дистильованої води з або без додаткового впливу ультразвуку. Середній розмір отриманих частинок  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  складав 20 нм. НЧ мали форму, близьку до сферичної із вираженою кристалографічною огранкою.

У серії робіт авторів Д. Дінга, Т. Цузукі та ін. показане отримання НЧ Fe [10],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [11], Co [12], Ni [12], Cu [13] методом механохімічного синтезу. В цьому методі механічне дроблення матеріалу в установці стимулює протікання хімічних реакцій.

У роботі [10] синтезовані НЧ ОЦК-Fe реакцією заміщення з  $\text{FeCl}_3$  під час механічного дроблення з додаванням різних речовин (Na, Ca, Al). При використанні Na розміри НЧ складали 15–20 нм, Ca – 30–35 нм, а Al –

50–60 нм. Форма НЧ – довільна. Також відмічено, що під час дроблення може виникати запалювання реагентів, що призводить до локального утворення частинок з розмірами до 100 нм. Отримані НЧ проявляли феромагнітні властивості.

Механічний синтез НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показаний у роботі [11]. У якості вихідних речовин дослідниками використовувались  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Суміші подрібнювались протягом 24 год. та у подальшому відпалювались до  $T_g = 420\text{--}870\text{ K}$  протягом 1 год. Показано, що розміри синтезованих НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  залежать від складу початкової суміші та можуть, в деякій мірі, контролюватись додаванням розчинника.

Аналогічним шляхом в роботі [12] отримані феромагнітні НЧ ГЦК-Co та ГЦК-Ni. Додаванням у вихідну суміш речовин розчинника NaCl вдалося запобігти запалюванню реагентів та зменшити розміри частинок з 10–1000 нм до 10–50 нм (Co) та 10–20 нм (Ni). Синтез НЧ ГЦК-Cu (20–50 нм) описаний у роботі [13].

До диспергаційних методів також відносять метод диспергування тонких плівок матеріалу на підкладках під дією температури. У роботі [14] методом термодиспергування отримані масиви НЧ ГЦК-Co на поліімідних підкладках. На попередньо сформовані після термічного відпалювання тонких плівок NiFe масиви НЧ Ni методом магнетронного розпилення осаджувались тонкі шари Co, після чого проводилось відпалювання зразків до  $T_g = 870\text{ K}$ . Термообробка приводила до диспергування плівок Co, в результаті та утворення масивів НЧ ГЦК-Co на НЧ ГЦК-Ni. Показано, що розміри частинок можливо змінювати багатократним осадженням тонких шарів Co з подальшою термообробкою. Так розміри НЧ змінювались з 2–13 нм (один цикл конденсація-термообробка) до 5–18 нм (3 цикли конденсація-термообробка). Слід також відмітити рівномірний розподіл НЧ на великій площі підкладки, про що свідчать наведені в роботі результати електронно-мікроскопічних досліджень. Збільшення середнього розміру НЧ призводило до появи коерцитивності на магнітних залежностях.

Оригінальний підхід до формування масивів НЧ Ni показаний у роботі [15]. Тонкі шари пермалою  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  магнетронним розпиленням осаджувались на поліімідні підкладки. Подальшою термообробкою формувались рівномірно

розподілені по поверхні підкладки масиви НЧ ГЦК-Ni. Частка Fe видалялася з двокомпонентної металевої плівки завдяки реакції з продуктами імідизації полімеру, утворюючи розчинену у підкладці фазу  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Синтезовані НЧ Ni мали середній розмір 5 нм та еліптичну форму.

Подібним шляхом в роботі [16] отримані масиви суперпарамагнітних НЧ Ni-Fe на поліїмідній підкладці. Частинки мали розміри  $6,5 \pm 1,7$  нм (одноразова один цикл конденсації Fe) та  $9,8 \pm 2,7$  нм (два цикли конденсації Fe).

Схожий підхід до синтезу масивів НЧ, але з використанням лазерного випромінювання, замість термічного відпалювання описаний у роботах [17, 18]. Так авторами роботи [17] отримані масиви біметалічних НЧ Au-Ni та Au-Ag на SiO<sub>2</sub>-підкладках. Електронно-мікроскопічні знімки свідчать про те, що під дією імпульсного лазерного випромінювання двокомпонентні металеві плівки втрачають суцільну структуру, утворюючи масиви НЧ. Морфологія НЧ залежить від кількості імпульсів опромінення та атмосфери, в якій проводиться лазерне відпалювання. Підбором умов обробки, початкової концентрації компонент вдалося отримати рівномірно розподілені на підкладці масиви НЧ з розмірами 30–50 нм. Аналогічним методом в роботі [18] на підкладках SiO<sub>2</sub> отримані масиви НЧ Au та Ag.

До групи конденсаційних методів відносять наступні.

1. Сонохімія. Детально основні методи синтезу неорганічних частинок та ультрадисперсних матеріалів, оснований на використанні ультразвукового впливу розглядаються у роботах [19, 20]. В загальному випадку акустичний вплив використовується для ініціації та інтенсифікації хімічних реакцій, дизагрегації синтезованих частинок, оновлення їх поверхні та отримання гетерогенних сумішей твердих речовин. В роботі [21] сонохімічним методом отримані НЧ Au з середнім розміром 7 нм. Відмічено, що форма частинок та їх розміри змінюються при додаванні у вихідну суміш поверхнево активних речовин та зміні потужності акустичних хвиль. Великий інтерес викликають роботи [22–25], в яких отримані НЧ сплавів Fe-Co [22, 23]. Co-Ni та Fe-Ni [24, 25].

Авторами робіт показана можливість отримання частинок на всьому проміжку концентрації компонент. НЧ мають вузький розподіл за розміром.

2. Конденсація з газової фази. Відомі декілька різновидів цього методу: випаровування в електричній дузі, лазерне та термічне випаровування, плазмова конденсація.

Приклади використання електродугового методу для синтезу НЧ можна знайти у ряді робіт [26–29]. В [26] показаний синтез феромагнітних НЧ Fe, Co, Ni в графітовій оболонці. Розміри частинок склали 5–1000 нм. У [27] синтезовані НЧ ГЦК-Co. Частинки мають сферичну форму, середні розміри  $52,5 \pm 14,1$  нм та вкриті графітовою оболонкою. В [28] отримані феромагнітні НЧ ОЦК-Fe та ГЦК-Ni в графітовій оболонці, в [29] немагнітні НЧ Mo в оболонці Mo<sub>2</sub>C та ГЦК-Cu в оболонці аморфного вуглецю.

Синтез НЧ з використанням лазерного випаровування розглядається у роботах [30, 31]. Авторами [30] досліджений вплив температури підкладки на морфологію масивів НЧ. Масиви НЧ ОЦК-Fe були сформовані на SiO<sub>2</sub> при температурі підкладки  $T_n = 300\text{--}520$  К. Показана можливість контролю розміру частинок та цільності їх розташування на підкладці, що дозволяє змінювати їх магнітних властивостей. Багатокомпонентні ферофлюїди на основі Fe, Co, Si синтезовані в роботі [31]. НЧ розміром до 10 нм отримувались в атмосфері N<sub>2</sub> з подальшою конденсацією з газової фази.

Авторами робіт [32, 33] для отримання НЧ використовувалася конденсація з газової фази при термічному випаровуванні матеріалу. У роботі [32] отримані НЧ Au на поверхні багат шарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Авторами роботи показано, що збільшення температури підкладки веде до зменшення розміру НЧ, в той час, як збільшення швидкості конденсації, навпаки, призводить до збільшення розміру частинок. Самі НЧ мають близьку до сферичної форму. Подібним методом в [33] отримані НЧ Ag<sub>2</sub>O та AgO на Au-підкладках. Розміри частинок складають 2–5 нм та 8–10 нм відповідно.

Ще одним варіантом конденсації з газової фази є плазмова конденсація. В роботі [34] цим методом отримані НЧ сплаву Ni-Cu, показана можливість

контролю концентрації компонент в НЧ зміною складу вихідної речовини. Результати рентгенографічних досліджень свідчать про формування в НЧ твердого розчину (т. р.) (Ni, Cu). Частинки мають сферичну форму та розміри до 5 мкм (середній розмір 50 нм). Авторами [35] синтезовані суміші феромагнітних  $\alpha$ -Fe (36%), парамагнітних  $\gamma$ -Fe (21%) та немагнітних  $\text{Fe}_3\text{C}$  (43%) НЧ в оболонці С.

3. Хімічне осадження з газової фази. Детально різні варіанти цього методу та їх застосування для синтезу НЧ та ультрадисперсних порошків розглядаються в [36]. В роботі [37] описаний синтез НЧ ОЦК-Fe та  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  при розкладанні газової суміші під впливом лазерного випромінювання (лазерний піроліз). Розміри частинок складають 2–10 нм. Дані електронномікроскопічних досліджень свідчать про те, що частинки мають сферичну форму та кристалічну огранку. Авторами [38] отримані аморфні НЧ Fe на поверхні багат шарових ВНТ розмірами 1–4 нм. В [39] синтезовані НЧ  $\gamma$ -Fe та  $\text{Fe}_3\text{C}$  в графітовій оболонці розмірами 10–100 нм, в [40, 41] – феромагнітні НЧ ГЦК-Co.

4. Іонна імплантація. Цим методом можна отримати масиви НЧ в матрицях різних матеріалів. Синтез металевих НЧ методом іонної імплантації описаний у [42–45]. В [42, 43] масиви сферичних НЧ Cu та Au сформовані в Si (100) підкладках відпалюванням зразків з попередньо імплантованими атомами міді. Показано, що розміри НЧ залежать від дози опромінення та температури відпалювання, в той час, як температура підкладки під час імплантації не впливає на морфологію масивів НЧ. Розміри частинок склали 2–80 нм. В [44, 45] синтезовані масиви НЧ Ni та Ag в  $\text{SiO}_2$  матрицях.

5. Золь-гель технологія. Цим методом як і в випадку іонної імплантації, можна отримати нанокompозитні матеріали, що являють собою НЧ одного матеріалу в матриці іншого. Такі нанокompозити є перспективним матеріалом для створення приладової бази сучасної електроніки та оптики [46–48]. Синтез НЧ ГЦК-Co, ГЦК-Ni та ОЦК-Fe золь-гель методом описаний у [49]. Частинки

мають вузький розподіл за розміром, а їх параметр решітки близький до табличного значення для масивного матеріалу.

6. Синтез в нанореакторах. Цей метод також відомий, як синтез у розчинах зворотних міцел. Вони являють собою стабілізовані поверхнево активними речовинами краплі води у неполярному розчиннику. Детально метод розглядається в роботі [50]. Авторами роботи [51] синтезовані НЧ Pd, Ag, Pd-Ag, Pd-Ni, Pd-Cu. В роботах [52–54] отримані частинки Fe [52],  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53], CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [54]. НЧ мають сферичну форму та вузьких розподіл за розміром.

За другою класифікацією розрізняють фізичні та хімічні методи синтезу НЧ. До фізичних методів переважно відносяться диспергаційні та конденсаційні методи. В хімічних методах синтезу металевих НЧ використовують реакції розкладання під дією ультразвуку, термолізу або відновлення різних металомістких сполук. Досить детально основні досягнення хімічного синтезу магнітних наночастинок, переваги та недоліки різних підходів розглядаються в оглядових роботах [55–61].

У роботі [62] здійснений аналіз найбільш розповсюджених методів синтезу НЧ. Переваги та недоліки можна представити у вигляді таблиці 1.1.

Необхідною умовою впровадження методів отримання НЧ у серійне виробництво є економічна вигідність, а сам процес має бути мінімально енергоємним, високо продуктивним, забезпечувати контроль фазового складу та структурних характеристик кінцевого матеріалу, повторюваність результатів. Як свідчать дані в таблиці 1.1 далеко не всі методи синтезу НЧ (принаймні на даний час) відповідають цим вимогам, тому велика кількість наукових робіт останнього часу присвячена саме розробці «простих», економічно вигідних підходів до синтезу.

Ще одним важливим аспектом є форма кінцевого продукту. Досить велика частина методів дозволяє отримати НЧ у вигляді порошків, рідких розчинів, або нанокompatитів (зафіксованих в матриці якогось матеріалу НЧ). У випадку використання НЧ для потреб опто- та мікроелектроніки виникає необхідність отримання двовимірних одно- чи багат шарових рівномірних масивів НЧ на

Таблиця 1.1

## Характеристика методів синтезу НЧ [62]

Метод синтезу	Переваги та можливості	Недоліки процесу
1	2	3
Хімічна конденсація з газової фази	Склад НЧ може бути довільний [63], отримання НЧ різної форми [64–66], контроль розмірів [65], мала кількість агломератів [64], висока чистота продукту [67–70].	Низькі темпи виробництва, важко контролювати розмір і розподіл частинок за розмірами [67].
Електродуговий метод	Відносно простий процес, отримання різних матеріалів, в тому числі тугоплавких металів [29].	Невисока швидкість виробництва [71], складний контроль розмірів, агломерація. НЧ вкриті оболонкою, що обмежує сфери їх використання [26–29].
Лазерний піроліз	Потенційно чистий процес, рівномірний і контрольований розподіл частинок за розмірами [64, 72], виробництво в дослідних цілях [72].	Низька продуктивність виробництва, висока енергоємність, дуже не економічно [67].
Синтез в міцелах	Простий метод [73], порошки з чітко визначеними та контролюємими властивостями [74], керована форма і розмір НЧ [73, 75], однорідні нанопорошки [76].	Дорогий, забрудненість продукту поверхнево активними речовинами [73], низька продуктивність виробництва, використання великої кількості рідини [74].
Термоліз	Контроль розміру і форми [77], добре кристалізовані порошки [78, 79], однорідність структурно-фазового стану, однофазність, контрольована морфологія частинок, висока чистота [77–79].	Складно контролювати процес, проблеми надійності та відтворюваності [80, 81].



## Продовження таблиці 1.1

1	2	3
Золь-гель метод	Відмінний контроль складу [78], висока однорідність вихідної речовини, перспективи впровадження в промисловість [74], створення композитів з принципово новими властивостями [82].	Економічно не вигідний [78].
Сономіхія	Синтез в умовах атмосфери [83], контроль розміру [83], змішування на атомному рівні речовин в аморфній фазі [84], імплантація НЧ в мезопористі [85].	Мала продуктивність методу, агломерації НЧ [86].
Механічне подрібнення	Формування сплавів при низькій температурі [87], простий і ефективний метод [88].	Високі енергетичні затрати [89], мала продуктивність, велика чутливість мікроструктури до умов шліфування [88], велика напруженість в зернах, численні дефекти структури [90]
Детонаційний синтез	Фазовий склад НЧ можна контролювати складом вибухової речовини, відносно простий метод, нанесення НЧ на великі підкладки.	Складний контроль розміру НЧ, розподілу по підкладці, агломерація частинок [1, 5], забруднення кінцевого продукту речовинами, які входять у склад вибухівки [1].
Диспергування тонких плівок	Потенційно чистий та простий процес. Тонкі плівки матеріалу можуть бути сконденсовані практичну будь-яким методом. Досить ефективний контроль розміру та морфології НЧ.	Не всі матеріали підкладки можуть бути використані.

відносно великих підкладках. Так, наприклад, одновимірні масиви однодоменних феромагнітних НЧ розглядаються, як перспективні структури для створення пристроїв зберігання інформації з підвищеною щільністю запису. Тому, на даний час, актуальним напрямком є дослідження методів формування та упорядкування ансамблів магнітних НЧ.

Різні методи нанесення та організації масивів магнітних НЧ розглядаються у серії наукових робіт [91–97], виконаних науковою групою під керівництвом Є. Майкової. Так у роботі [91, 94] наведені результати дослідження процесу упорядкування масивів НЧ Co, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> за допомогою магнітної матриці, сформованої методами фото- та електронно-променевої літографії (рис. 1.2 а). Завдяки зміні форми провідників струму (сітки, кільця, меандри) реалізовувалися різні конфігурації створюваного ними магнітного поля. Приклади зображень мікроструктури сформованих в магнітних полях різної конфігурації масивів НЧ Co та CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наведені на рис. 1.2 б, в.

НЧ можуть також бути розподілені по поверхні підкладки методом Ленгмюра-Блоджетта [95, 96] або обертальним методом [97]. Так у роботі [97] масиви НЧ Co були сформовані висушуванням колоїдного розчину без, або в присутності зовнішнього магнітного поля та обертальним методом. Показано, що використання магнітного поля збільшує розміри області упорядкованого розташування НЧ в масивах (з 100×100 нм до 200×500 нм), порівняно з двома іншими методами нанесення.

Подібним до описаного у роботі [91] шляхом авторами [98] сформовані масиви НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поліімідних та SiO<sub>2</sub>/Si-підкладках, проведені комплексні дослідження впливу термообробки на фазовий склад НЧ та магніторезистивні властивості структур типу [немагнітна матриця + магнітні НЧ]/П. Попередньо синтезовані хімічним методом НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> розміром до 5 нм змішувались з розчинником толуолом. Авторами була підібрана оптимальна концентрація компонент (10%), що дозволило після висушування нанесеного розчину отримувати рівномірно розподілені одношарові масиви НЧ на  $\cong$  80% площі підкладки.

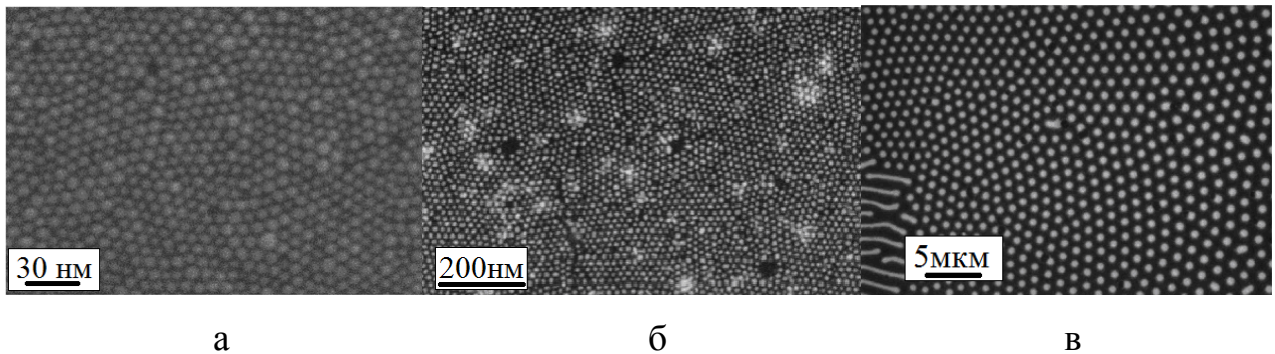


Рис. 1.1. Зображення РЕМ двовимірного масиву НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (а) [91], сформованого під дією зовнішнього магнітного поля  $B = 0,6$  Тл двовимірного масиву НЧ  $\text{Co}$  (б) та сформованого під дією зовнішнього магнітного поля  $B = 0,2$  Тл масиву нанодотів  $\text{Co}$  (в). Із роботи [92]

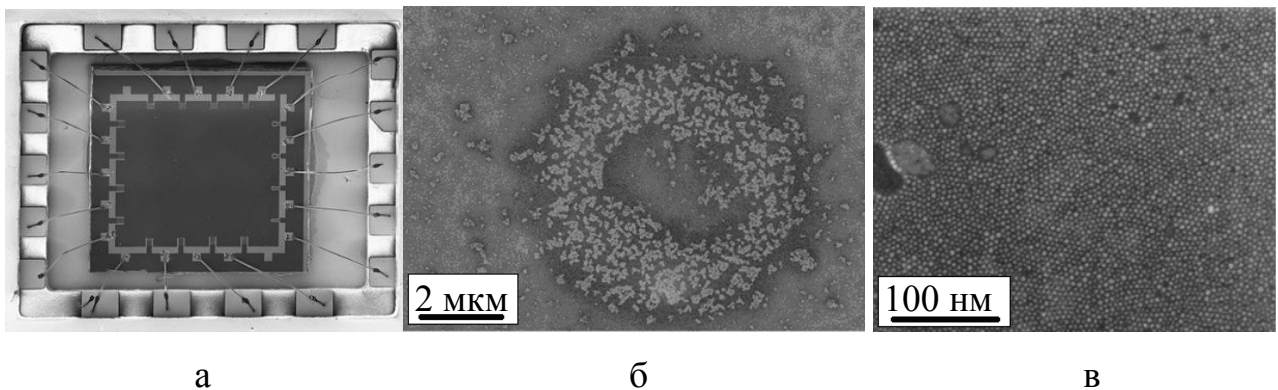


Рис. 1.2. Магнітна матриця для формування масивів НЧ (а), тороїдоподібне утворення НЧ  $\text{Co}$  всередині кільцевого провідника (сила струму  $I = 100$  мА) (б) та масив наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  всередині комірки струмопровідної сітки (сила струму  $I = 50$  мА) (в). Із роботи [94]

Наведені в роботі дані електронографії свідчать про перехід від  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Fe}$  фази при досягненні температури відпалювання 1200 К. Разом з цим спостерігається коалесценція НЧ у великі острівці.

Проаналізувавши досягнення розглянутих вище методи формування масивів НЧ можна зробити висновок, що створення рівномірних масивів НЧ на великих площах підкладки є складним завданням, результати вирішення якого залежить від багатьох факторів. Рішенням цієї проблеми може стати метод, в якому процес формування масивів НЧ буде проходити одночасно з їх синтезом. Досить перспективним, з цієї точки зору, виглядає метод отримання масивів магнітних НЧ шляхом термічного диспергування тонких металевих плівок [14–16]. Плівки вихідного матеріалу можуть бути отримані будь-яким методом вакуумної конденсації на відносно великих площах підкладки, їх відпалювання не потребує складного обладнання і може проводитись в єдиному технологічному циклі одразу після осадження.

Фізика та кінетика диспергування тонких металевих плівок досліджується в роботах [99–101]. Як відмічено в роботі [99] результатом термообробки тонких плівок, осаджених на інертну підкладку (наприклад вуглецеву або полімерну) може стати їх розпад на краплі. Температура цього процесу залежить товщини плівки. На рис. 3 наведені графіки залежностей, які показують зв'язок між швидкістю диспергування, температурою початку процесу та початковою товщиною плівок Cu і Ni.

Слід відмітити, що розрахункові у [99] (рис. 3 б) та експериментальні у [101] (рис. 1.3 в) дані для плівок Ni добре корелюють між собою. Як свідчать наведені на рис. 1.3 залежності, температура початку процесу диспергування зменшується із зменшенням товщини плівок і є суттєво меншою за температуру плавлення масивного матеріалу. Це пов'язано із проявом розмірних ефектів і, зокрема, збільшенням відношення між кількістю поверхневих та об'ємних атомів, що призводить до зростання вкладу поверхневої енергії у загальну енергію плівок. Як відмічено у [100] через завжди існуючі флуктуації енергії процес плавлення плівок при нагріванні починається локально на границях зерен. Під дією поверхневого натягу плівка втрачає свою суцільність, формуючи при цьому наночастинку.

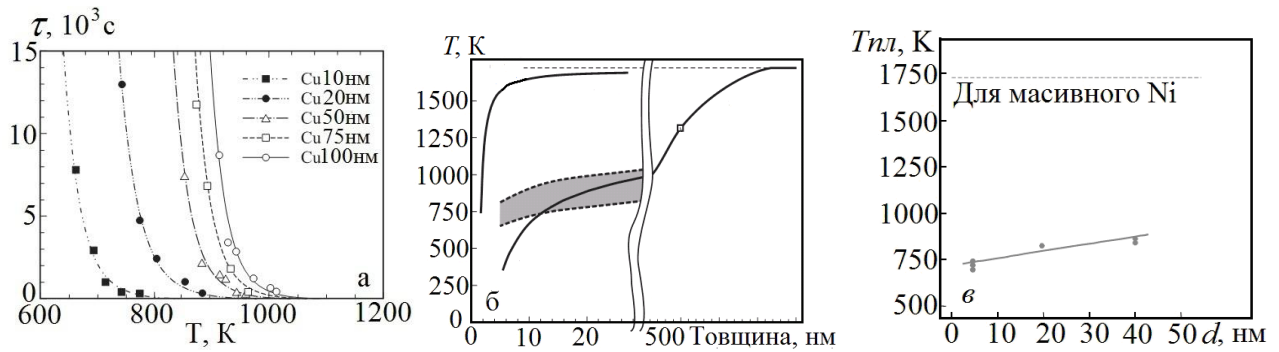


Рис. 1.3. Залежність часу початку процесу плавлення тонких плівок міді різної товщини від температури нагрівання у вакуумі (а) [100], температури диспергування (б) та плавлення (в) плівок Ni від товщини [99, 101]

Після зміни форми і зменшення відношення кількості поверхневих атомів до кількості об'ємних рідка фаза у такому переохолодженому стані вже не може існувати і відбувається повторна кристалізація. Енергія, що при цьому виділяється у вигляді тепла поглинається плівкою, тим самим стимулюючи подальше диспергування.

## 1.2. Структурно-фазовий стан та морфологія масивів наночастинок

Питанням вивчення структурно-фазового стану та морфології тонких плівок, їх зміни як під час первинної конденсації, так і при термічній обробці приділяється велика увага з самого початку досліджень плівкових матеріалів. Велика серія наукових робіт, присвячених процесам конденсації, плавлення↔кристалізації тонких металевих плівок виконана науковою групою під керівництвом Н.Т. Гладких. Результати багаторічних досліджень узагальнені у роботі [102].

У своїх дослідженнях вчені використовували легкоплавкі метали (Bi, Sn, Pb). Досліджувалися як механізми зміни морфології металевих плівок під час конденсації на аморфні підкладки, так і в процесі плавлення↔кристалізації конденсованих плівок. Так, наприклад у роботах [103–106] досліджується залежність структурних характеристик тонких плівок Sn, Bi та Sn-Bi на

аморфних підкладках вуглецю при плавленні↔кристалізації залежно від їх початкової ефективної товщини. На рис. 1.4 наведені приклади мікроструктури сформованих плавленням плівки острівцевих наноструктур. Базуючись на результатах проведених досліджень вченими зроблені висновки про можливість створення на поверхні підкладки рівномірних масивів НЧ із заданими розмірами та щільністю розташування. Також було відмічено, що при товщині плівок, меншій за критичну (яка відповідає переходу суцільна→острівцева плівка), при їх плавленні↔кристалізації формуються острівці з одномодальним розподілом за розмірами. Процес характеризується формуванням конденсатів за механізмом Фольмера-Вебера [107].

Наведені вище літературні дані присвячені формуванню острівцевих структур повним плавленням конденсатів, однак, як було зазначено у п. 1.1, отримати масиви острівців на інертних підкладках можна при температурах, значно менших за температуру плавлення масивного матеріалу. У серії робіт корейських вчених методом термічного диспергування тонких плівок отримані масиви НЧ Co, Ni, Ni-Fe, Ni-Co, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Pt, Co-Pt, вивчена їх морфологія, фазовий склад, магнітні та оптичні властивості.

У своїх дослідженнях вчені використовували термостійкий полімер з класу поліімідів [108]. Тонкий шар полімерного розчину формувався обертальним методом у центрифугі на підкладках Si, після чого проводилося видалення розчинника та імідізація полімера (перехід до твердого стану) відпалюванням до  $T_g = 400\text{--}420$  К. Далі методом магнетронного розпилення у вакуумі конденсувалися тонкі металеві плівки. Отримані структури з повторно нанесеним шаром полімерного розчину відпалювались у вакуумі або атмосфері різних газів. При цьому відбувалось диспергування металевих плівок та формування масивів НЧ.

У перших своїх дослідженнях вчені використовували тонкі плівки Fe товщиною 1–50 нм [109, 110]. Дослідження структури та фазового складу відпалених до  $T_g = 670$  К структур III/Fe/III, були проведені за допомогою ПЕМ і показали, що при термообробці плівок Fe з товщиною менше 7 нм відбувається

утворення масиву НЧ. Всі зразки Fe (1–50 нм) після відпалювання переважно мали  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фази. Окислення заліза пояснюється реакцією з продуктами імідизації поліамідної кислоти під час термічної імідизації. Приклади ПЕМ-зображень структур ПІ/Fe/ПІ з різною початковою товщиною Fe після відпалювання до  $T_e = 670$  К наведені на рис. 1.5. За такою ж методикою були отримані НЧ на основі Fe та Pt [111]. Тонкі плівки Fe-Pt осаджувалися методом магнетронного розпилення на попередньо підготовлені поліімідні підкладки. Товщина осаджених плівок складала 3,5 нм. Дослідження фазового складу відпалених до 670 К плівок Fe-Pt показали, що отримані масиви НЧ складаються переважно з Pt (відмічена також можливість присутності невеликої кількості розчинених у ГЦК-Pt фазі атомів Fe). При збільшенні  $T_e$  до 970 К спостерігалась поява на дифракційних картинах кілець від Fe<sub>3</sub>Pt фази. Відпалюванням плівок з меншою концентрацією Fe були отримані лабіринтні структури, що склалися з Fe<sub>3</sub>Pt фази.

Великий інтерес викликає робота [112], в якій запропонована методика формування масивів НЧ Ni шляхом вибіркового окислення плівок Ni-Fe товщиною 3,5 нм та подальшого їх використання у якості шаблону для формування НЧ інших металів. Відпалювання плівок Ni-Fe/ПІ проводилося у вакуумі до  $T_e = 670$  К, або в атмосфері Н<sub>2</sub> до  $T_e = 670$ –870 К. В результаті окислення Fe карбонільними групами поліамідної кислоти під час імідизації відбувалося видалення заліза з початкової двокомпонентної металеві плівки. Вплив початкової концентрації компонентів плівок Ni-Fe на морфологію сформованих відпалюванням масивів НЧ Ni досліджувався у роботі [113]. Показано, що збільшення концентрації Fe у вихідних плівках веде до зменшення розмірів синтезуємих НЧ Ni, присутності в них NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> фази та збільшення кількості NiO фази. Після отримання масиву НЧ Ni на них була сконденсована плівка Co товщиною 5 нм. Відпалювання зразків призвело до формування НЧ ГЦК-Co на НЧ Ni, які при цьому виступали центрами нуклеації. Мікроструктура та поперечний переріз отриманих структур наведені на рис. 1.6 а. У роботі [114] розміри синтезованих таким чином НЧ Co зміню-

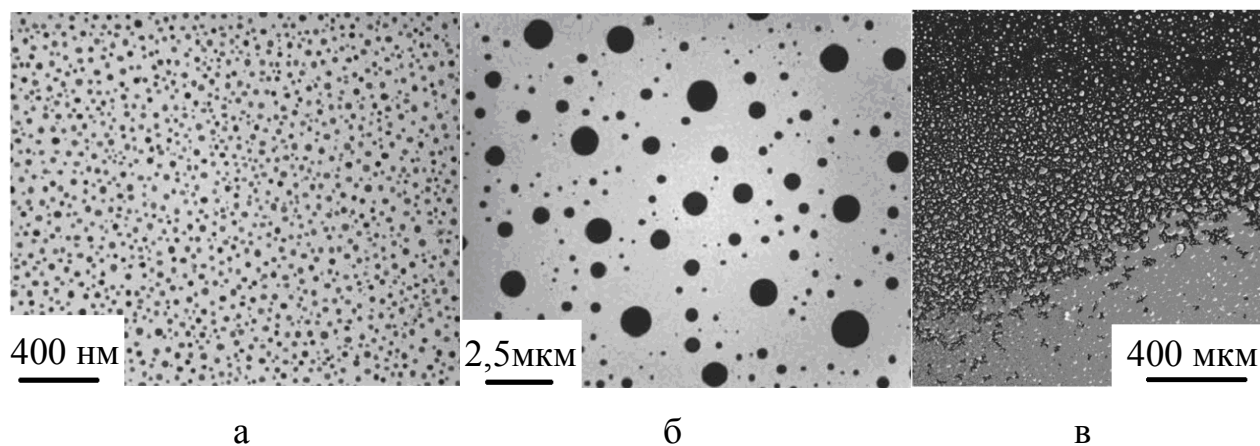


Рис. 1.4. Мікроструктура шарів Sn після плавлення-кристалізації на інертних підкладках [103]. Масова товщина плівок: а – 4 нм, б – 47 нм. На позиції (в) наведена мікроструктура плівки Sn змінної товщини на вуглецевій підкладці з градієнтом температур [105]

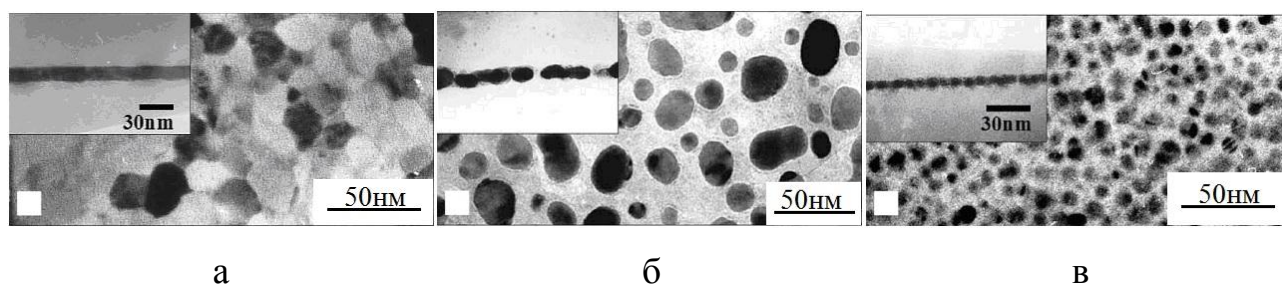


Рис. 1.5. Мікроструктура плівок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в поліімідних матрицях, отриманих після відпалювання плівок Fe з початковою ефективною товщиною 9 нм (а), 5 нм (б) та 1 нм (в). Із роботи [110]



вались повторною конденсацією–відпалюванням шарів Со.

Ця методика в подальшому була використана дослідниками для формування масивів НЧ Со-Pt [115, 116], та Ni-Fe [117, 118]. Приклади мікроструктури масивів НЧ Со-Pt та Ni-Fe на поліімідних підкладках наведені на рис. 1.6 б, в. Вченими була показана можливість змінювати морфологію отримуваних масивів НЧ підбором режимів термічної обробки та кількістю повторних нанесень металевих плівок.

### 1.3. Магнітні властивості НЧ та їх масивів

Великий інтерес до вивчення магнітних НЧ пов'язаний з відкриттям у них незвичайних магнітних властивостей, в т.ч. однодоменності. Це явище виникає у зв'язку з тим, що при зменшенні розмірів частинки до деякого критичного значення (яка залежить від матеріалу та температури) існування в ній багато доменної структури стає енергетично не вигідним, в результаті чого вона переходить до однодоменого стану. Розрахувати значення критичного розміру можна виходячи з наступного співвідношення [119, 120]:

$$\frac{N_B M_S^2 R_C^2}{6A} = \ln\left(\frac{4R_C}{a}\right) - 1, \quad (1.1)$$

де  $M_S$  – намагніченість насичення,  $R_C$  – критичний радіус,  $a$  – параметр решітки,  $N_B$  – розмагнічуючий фактор,  $A$  – постійна обміну.

Для випадку слабкої анізотропії  $\frac{K}{M_S^2} < 1$  ( $K$  – константа анізотропії):

$$R_C = S_C \frac{A^{0,5}}{M_S}, \quad (1.2)$$

де  $S_C$  – константа, яка змінюється в інтервалі 1,04–1,44. Найбільше значення  $S_C$  відповідає сферичній формі НЧ, а найменше – циліндричній [119, 120].

Перехід до однодоменого стану супроводжується різким зростанням

значення коерцитивної сили. На рис. 1.7 показані якісна та кількісна залежності коерцитивної сили від радіусу НЧ деяких магнітних матеріалів.

Залежності на рис. 1.7 показують що, після переходу НЧ до однодоменого стану існує деяке критичне значення її розміру, при якому зникає коерцитивна сила. Це явище пояснюється переходом НЧ до суперпарамагнітного стану.

В суперпарамагнітному стані НЧ ведуть себе як квазіпарамагнітна речовина, що складається з дуже малих феро- або феррімагнітних частинок, слабо взаємодіючих між собою. Напрямок намагніченості суперпарамагнітних частинок завдяки тепловим флуктуаціям хаотично змінюється подібно до того, як змінюється під впливом теплового руху напрямки магнітних моментів атомів або іонів у парамагнетиках. Оскільки парамагнетизм є наслідком впливу температурних флуктуацій, його вплив зменшується при зменшенні температури. При досягненні деякого значення  $T_B$  (температура блокування) частинки знову переходять до феромагнітного стану. Температура блокування розраховується за наступним співвідношенням [119, 120]:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}, \quad (1.3)$$

де  $V$  – об'єм НЧ,  $k_B$  – постійна Больцмана.

Суперпарамагнетизм (СП) є небажаним явищем з точки зору практичного застосування масивів НЧ, наприклад, при створенні пристроїв запису інформації. СП обмежує мінімальні розміри НЧ, які можуть бути використані в подібних системах при кімнатних температурах. В таблиці 1.2 зведені дані з літературних джерел щодо критичних розмірів переходу до однодоменого та суперпарамагнітного станів НЧ деяких магнітних матеріалів.

Проаналізувавши величини в наведеній таблиці можна прийти до висновку, що дані з різних джерел суттєво відрізняються. Це пояснюється різними методами отримання НЧ, їх різною морфологією, використанням різних методів дослідження магнітних властивостей тощо. З точки зору практичного застосування у пристроях запису інформації інтерес викликають

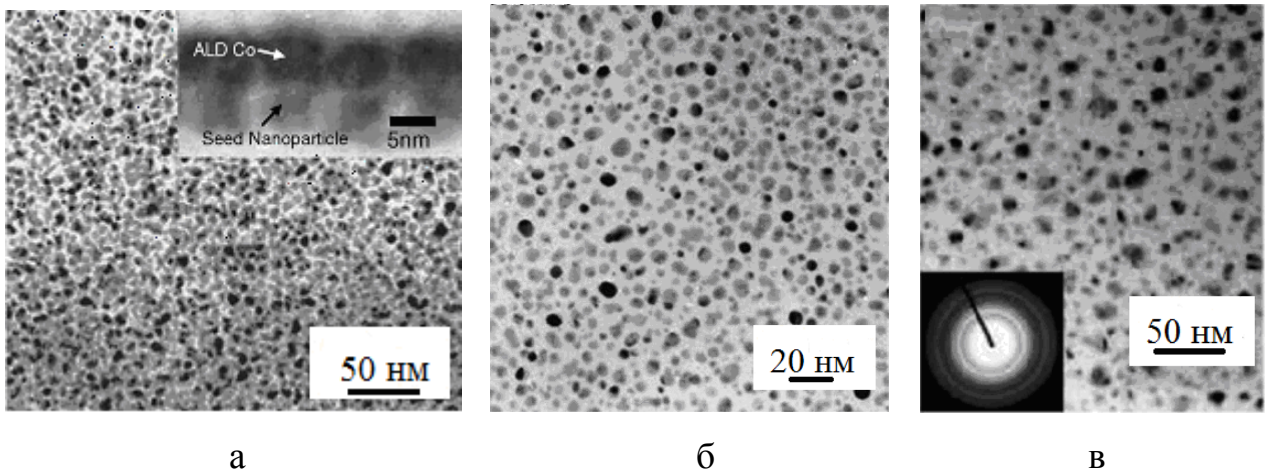


Рис. 1.6. Мікроструктура масивів НЧ Co [113] (а), Co-Pt [115] (б) та Ni-Fe [117] (в), сформованих на поліімідних підкладках

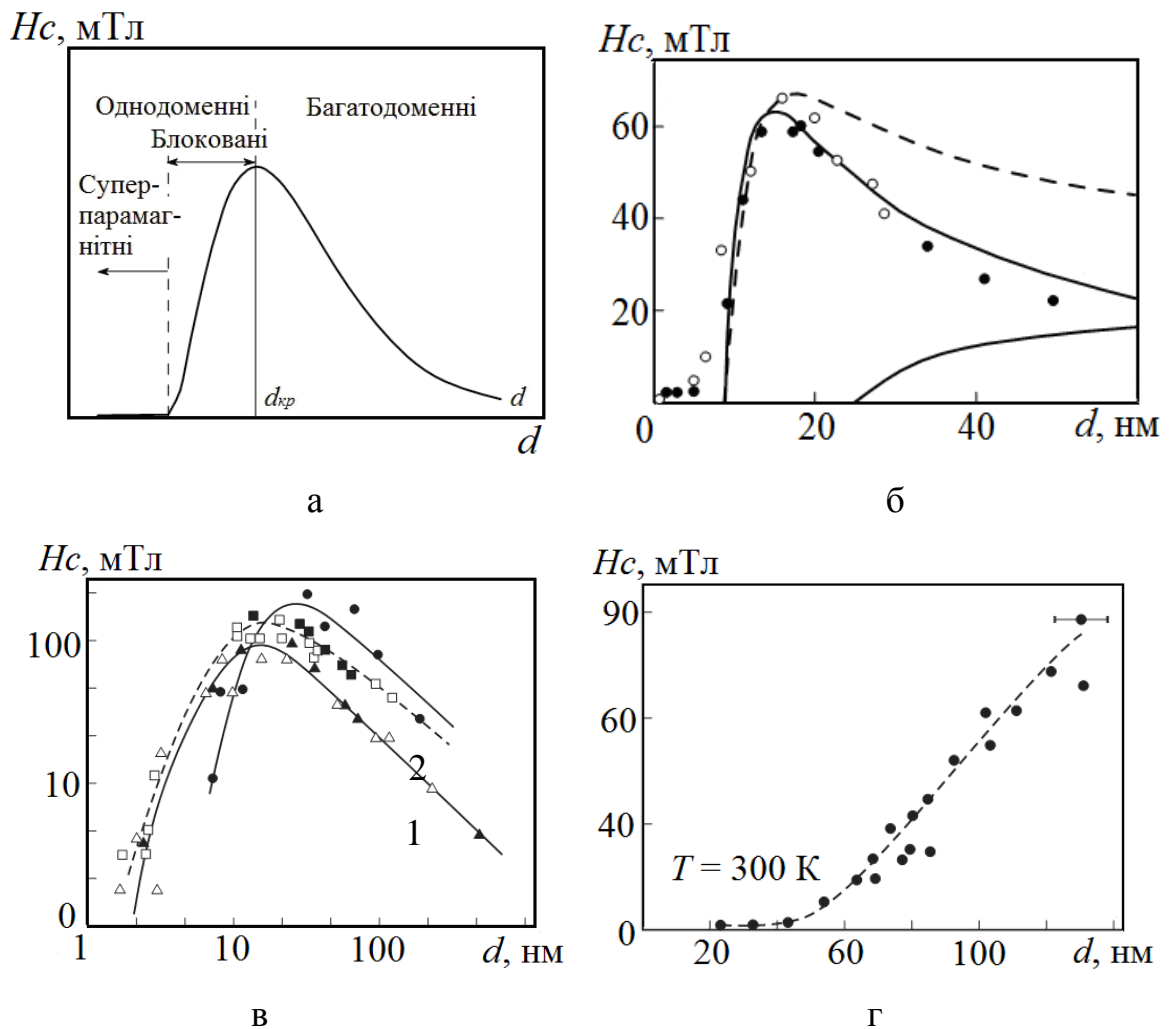


Рис. 1.7. Якісна (а) та кількісні (б–г) залежності коерцитивної сили  $H_C$  від діаметру НЧ Fe в матриці  $Al_2O_3$  ( $\circ$ ) та  $SiO_2$  ( $\bullet$ ) (б) [121], порошоків Fe (1), Co (2) (при 76 K),  $Fe_2O_3$  (3) (в) [119, 122], НЧ  $\alpha$ -Fe (г) [119, 123]

Таблиця 1.2.

**Перехід до однодоменного та суперпарамагнітного стану НЧ**

Матеріал	Критичний діаметр переходу до однодоменного стану наночастинок, нм							Критичний діаметр переходу до суперпарамагнітного стану, нм ( $T = 300$ К)
	[124]	[125]	[126]	[127]	[128]	[129]	[130]	
Co	7-15	80	70	70	68	34	–	9 [125]
Fe	15	–	30	14	12	6	20	12 [131]
Ni	55	85	–	55	32	–	–	30 [125]
FeCo	–	51	–	–	–	–	–	16 [125]
FePt	–	55	–	–	–	–	–	3 [125]
CoPt	–	56	–	–	–	–	–	3 [125]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	91	–	166	–	–	–	31 [125]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128	83	–	128	–	–	–	25 [125]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	100	–	–	–	–	–	10 [125]

НЧ таких матеріалів, що мають найменші значення діаметру переходу до суперпарамагнітного стану. Виходячи з цих міркувань перспективними виглядають такі матеріали, як Co, Fe, FePt, FeCo, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Магнітні властивості НЧ залежать не тільки від їх фазового складу, розміру, анізотропії та морфології. Поведінка ізольованої НЧ та НЧ в масиві також суттєво відрізняється, що перш за все пов'язано із обмінною та дипольною взаємодією між ними [131, 132]. Так, у роботах [133, 134], дослідниками вивчалась поведінка наноточок (НТ) Co ( $d = 600$  нм) в матрицях Si. Були досліджені процеси перемагнічування як окремих НТ, так і масивів НТ в цілому. На рис. 1.8 наведені петлі магнітного гістерезису окремих НТ (б, г) та масивів НТ (а, в). Відстань між центрами НТ  $l$  в масиві змінювалась. При відношенні  $l/d = 3$  НТ вважились ізольованими, такими що не взаємодіють між собою. Відмічено, що петлі гістерезису окремої НТ та масиву не взаємодіючих точок мають ідентичну форму (рис. 1.8 а, б). У випадку взаємодіючих НТ форми петель гістерезису окремої НТ та масиву НТ мають зовсім різний вигляд. На основі проведених досліджень зроблено висновок, що при відношенні  $l/d > 2$  величина диполь-дипольної взаємодії стає зневажливо малою.

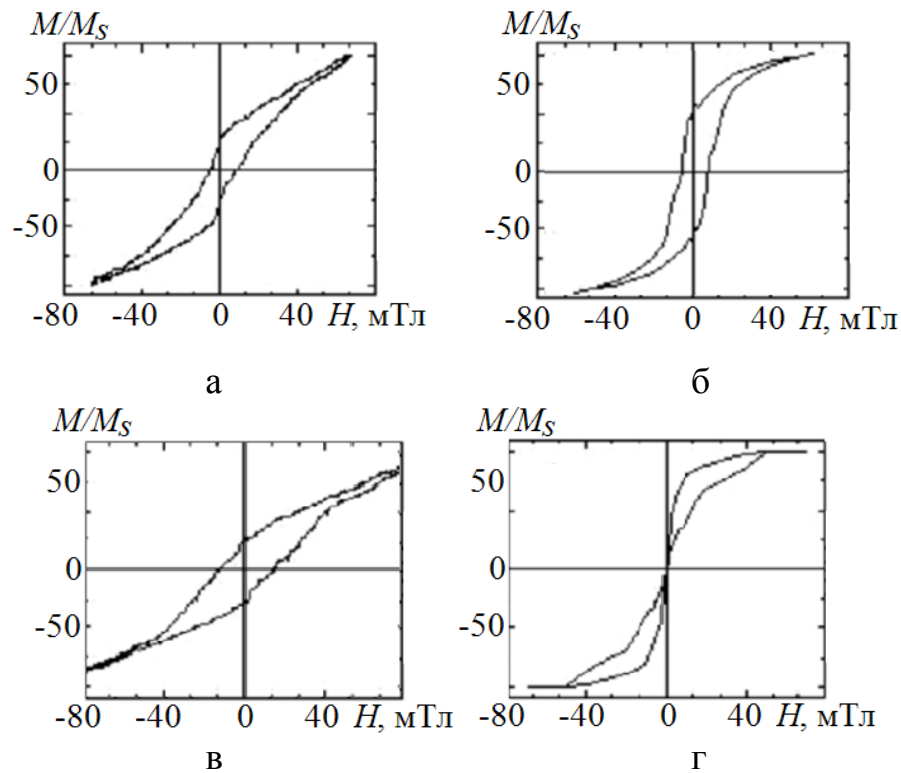


Рис. 1.8. Петлі магнітного гистерезису від масивів НТ (а, в) і окремої НТ (б, г).  $l = 3d$  (а, б) та  $2d$  (в, г) [133]

Теоретичні основи процесів намагнічування НЧ та їх ансамблів можна знайти у роботі [135]. Відмічено, що одним з головних досліджень, яке стало фундаментом теорії кривої намагнічування є робота Л.Д. Ландау та Є.М. Ліфшиця [136]. Існує декілька видів взаємодії між елементарними носіями магнітних моментів, серед яких виділяють обмінну, спин-орбітальну, диполь-дипольну взаємодію, взаємодію магнітних моментів з зовнішнім полем та коливаннями решітки. Тому процес перемагнічування двовимірних ансамблів магнітних НЧ буде залежати, у великій мірі, від взаємного розташування НЧ в масиві. Зокрема, результати теоретичного моделювання та розріхунків показують, що криві намагнічування ансамблів взаємодіючих частинок мають гладкішу форму, ніж невзаємодіючих (рис. 1.9).

Магнітні властивості ансамблів НЧ, отриманих методом термодиспергування тонких металевих плівок на ПІ-підкладах вивчалися корейськими вченими [109–118], роботи яких розглядались у п. 1.2. Так у роботах [109, 110] при дослідженні магнітних властивостей масивів НЧ та

тонких плівок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показано, що НЧ оксиду Fe з середнім розміром 10 нм знаходяться у суперпарамагнітному стані при кімнатній температурі. Поява коерцитивності на петлях гістерезису спостерігається при зниженні температури до 50 К. Петлі магнітного гістерезису від структур П/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/П з різною початковою ефективною товщиною Fe показані на рис. 1.10.

Як було зазначено раніше, в роботах [112, 113] дослідниками була запропонована методика формування масивів НЧ Ni на П-підкладках. Показана можливість синтезу рівномірно розподілених на великих підкладах масивів НЧ. У роботі [115] отримані подібним чином структури були використані в якості шаблонних підкладок для отримання масивів магнітних НЧ Co-Pt. При цьому тонкі шари Co-Pt наносились магнетронним розпиленням, а потім відпалювались до  $T_g = 870\text{--}1070$  К. Зміною умов формування і, відповідно, морфології масивів НЧ впливали на їх магнітні властивості. На рис. 1.11 показані петлі магнітного гістерезису від масивів НЧ Co-Pt, отриманих після 1–3 циклів конденсація–відпалювання шарів ( $T_g = 870, 1070$  К) Co-Pt(1,7).

В роботах [113, 114] були сформовані масиви НЧ Co на підкладках НЧ Ni/П. Плівка Co товщиною 5 нм наносилась магнетронним розпиленням на масиви НЧ Ni/П. Відпалюванням зразків до  $T_g = 670$  К. Були сформовані масиви НЧ Co на НЧ Ni. Проведені дослідження магнітних властивостей зразків до та після термообробки показали перехід НЧ від суперпарамагнітного до феромагнітного стану. Авторами відмічено, що запропонована методика в перспективі може використовуватись для формування магнітних поверхонь для зберігання інформації з підвищеною щільністю запису.

На відміну від роботи [115], в роботі [116] масиви НЧ Co-Pt формувались безпосередньо відпалюванням плівок Co-Pt/П до  $T_g = 920\text{--}1070$  К. Товщина металевих шарів складала 1,7 нм, а кількість повторних циклів конденсація–відпалювання варіювалась в межах 1–4, що призводило до збільшення розміру НЧ. Проведені дослідження фазового складу показали формування в частинках високоанізотропної L1<sub>0</sub> фази CoPt.

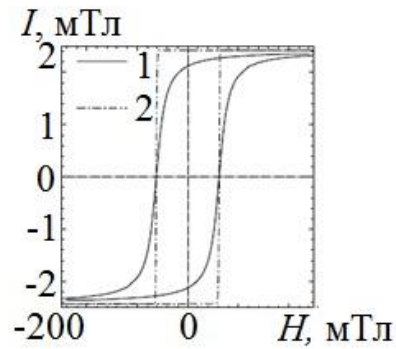


Рис. 1.9. Петлі гістерезису ансамблю хімічно однорідних взаємодіючих (крива 1) і невзаємодіючих (крива 2) частинок  $Ti_xFe_{2-x}O_4$ . Із роботи [135]

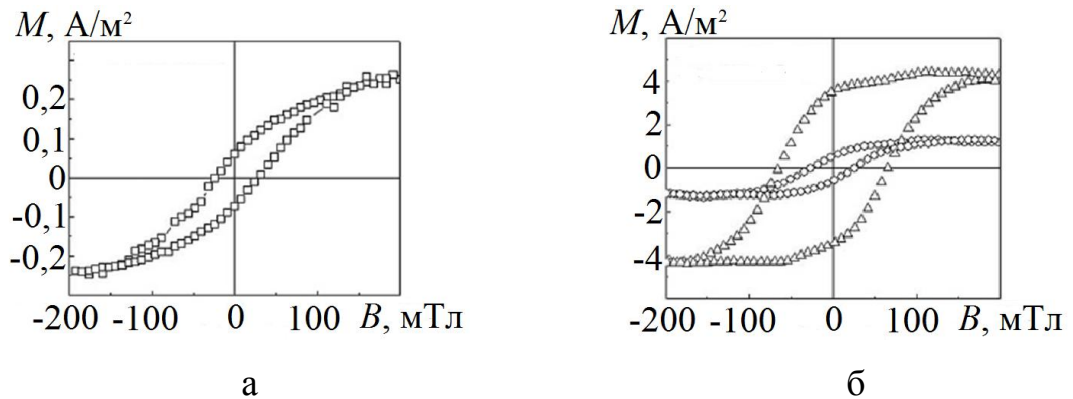


Рис. 1.10. Петлі магнітного гістерезису отримані від структур Пт/ $Fe_2O_3$ /Пт з початковою ефективною товщиною плівок Fe 3,5 (а), 7 нм (б) та 14 нм (б). Вимірювання проводились при  $T = 50$  К (а) та 300 К (б). Із роботи [109]

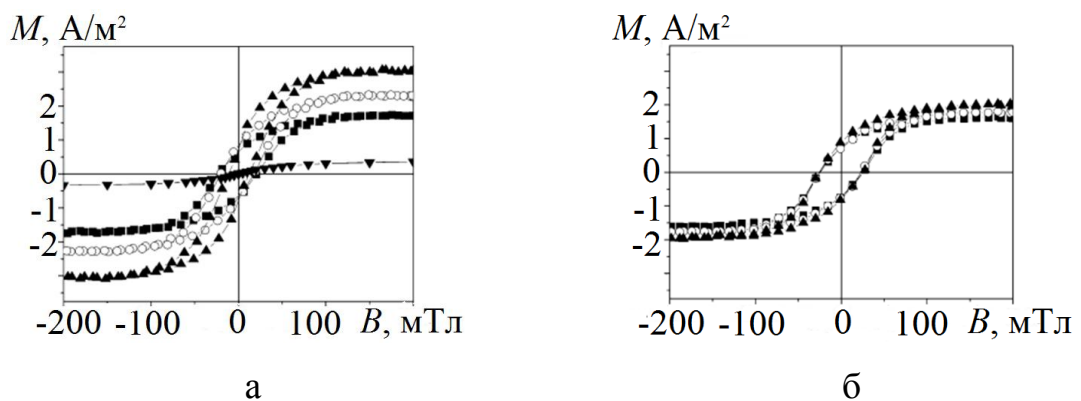


Рис. 1.11. Петлі магнітного гістерезису НЧ Co-Pt, відпалених до  $T_g = 870$  К (а) та  $T_g = 1070$  К (б). Кількість нанесених шарів Co-Pt:  $\blacktriangledown$  – 1;  $\blacksquare$  – 2;  $\circ$  – 3 та  $\blacktriangle$  – 4. Із роботи [115]

## Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних даних стосовно розробки та удосконалення методів синтезу магнітних НЧ показав, що лише деякі з них на даному етапі розвитку можуть претендувати на впровадження у виробництво функціональних елементів електроніки.

2. На основі проведеного аналізу були визначені основні вимоги до методу отримання НЧ: чистота продукту, ефективний контроль фазового складу, розміру, форми частинок, енергетична та економічна доцільність.

3. Перспективним напрямком досліджень є розробка методів формування рівномірних двовимірних масивів магнітних НЧ, як матеріалів для виробництва чутливих елементів та пристроїв запису інформації тощо. Складність організації НЧ на великих площах поверхні підкладки при нанесенні з розчинів чи порошків вказує на необхідність розробки методу, в якому синтез НЧ відбувається одночасно з їх організацією в двовимірний масив.

4. Простий метод термодиспергування дозволяє не тільки формувати масиви НЧ на великих підкладках, а й досить ефективно контролювати їх морфологію та фазовий склад, проте використання його для синтезу масивів магнітних НЧ та вивчення їх магнітних властивостей в літературі носить лише епізодичний характер.

5. Магнітні властивості масивів НЧ, великою мірою, залежать не тільки від розміру, форми та фазового складу частинок, а й від їх взаємного розташування. Тому виникає додаткова вимога до методу синтезу – контроль морфології масиву НЧ.



## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Проаналізувавши літературні дані про сучасні напрями досліджень у галузі фізики наночастинок – методи отримання та формування двовимірних масивів магнітних НЧ, структурно-фазовий стан, магнітні та магнітооптичні властивості, – проведені нами дослідження можна представити у вигляді таких етапів.

- Перший етап пов'язаний з експериментальним вирішенням наступних задач:
- розробка автоматизованого комплексу для проведення термічної обробки тонких металевих плівок;
  - розробка програмного забезпечення для аналізу структурних характеристик масивів НЧ за даними просвітлюючої електронної мікроскопії;
  - експериментальне дослідження впливу матеріалу підкладки, початкової ефективної товщини, режимів термовідпалювання на структурно-фазовий стан металевих плівок та встановлення оптимальних умов формування рівномірних масивів НЧ Co і Ni;
  - експериментальне дослідження магнітооптичних та оптичних властивостей масивів НЧ Co і Ni.

На другому етапі вирішувались наступні задачі:

- аналіз АСМ-зображень масивів НЧ з використанням різних геометричних моделей та розрахунок реальних розмірів НЧ з урахуванням ефекту конволюції;
- побудова модельних масок на основі оброблених АСМ-зображень та здійснення комп'ютерного моделювання кривих намагнічування масивів НЧ Co і Ni, встановлення кореляції між розрахунковими магнітними та експериментальним МОКЕ-петлями гістерезису;
- розрахунок оптичних констант, товщини масивів НЧ та порівняння з АСМ-даними.

Виходячи із викладеного вище, нами були застосовані наступні методи досліджень:

- вакуумна конденсація металевих плівок і формування масивів НЧ;

- просвітлювальна електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія;
- магнітооптичні дослідження масивів НЧ методом МОКЕ та еліпсометрії;
- комп'ютерне моделювання магнітного гістерезису масивів НЧ за допомогою програмного середовища oommf.

Далі будуть викладені методики отримання і дослідження зразків.

## **2.1. Методика формування масивів наночастинок на тонких поліїмідних підкладках**

### 2.1.1. Методика формування поліїмідних підкладок [137, 138]

При виборі типу полімеру для приготування тонких плівок-підкладок для дослідження зразків методом просвічуючої електронної мікроскопії враховувалися наступні фактори:

1. Полімерні підкладки повинні мати високу термічну стійкість, оскільки для отримання масивів металевих частинок методом диспергування тонких плівок на їх поверхні, необхідно проводити відпалювання зразків у вакуумі до високих температур (для обраних у роботі металів ця величина складає  $T_g = 600$  К і вище).

2. Морфологія поверхні підкладки не повинна впливати на структуру свіжосконденсованій плівки, полімер повинен мати аморфну структуру, а його поверхня – низьку шорсткість. Енергія взаємодії на межі поділу полімерна підкладка/металева плівка повинна бути мінімальною.

3. Матеріал підкладки повинен бути хімічно інертним навіть при нагріванні до вказаних температур в умовах вакууму, що дозволяє уникнути утворення хімічних сполук матеріалу металевої плівки з іншими хімічними елементами при подальшій термообробці та дослідженнях.

Зважаючи на вище викладені вимоги та опрацьовані літературні дані для створення підкладок був обраний розчин поліамідної кислоти (ПАК) з піромелітового діангідриду та 4,4'-діамінодіфенілового ефіру (вміст сухого залишку у початковому розчині 21%), що змішувався у об'ємному

співвідношенні 1:5 з розчинником диметілформамідом. У промисловості цей полімер відомий як лак поліімідний АД-9103, являє собою однорідну в'язку рідину від жовтого до коричневого кольору. Хімічна структура ПАК показана на рис. 2.1. Під дією температури ( $T_g = 400\text{--}600\text{ K}$ ) в ПАК відбувається хімічна реакція та перехід до твердого стану (процес імідазації) і перетворення на поліімід. У цьому стані полімер має високу термо- та теплостійкість, хімічну інертність. На першому етапі формування ПІ-підкладок розчин концентрований розчин ПАК змішувався з розчинником у об'ємному співвідношенні 1:5. Така концентрація була підібрана експериментально. Збільшення частки ПАК у розчині робить його занадто густим, а вихідні плівки-підкладки занадто товстими для дослідження зразків у ПЕМ. Зменшення ж вмісту ПАК, навпаки, робить розчин занадто рідким, що унеможливорює отримання суцільних плівок-підкладок.

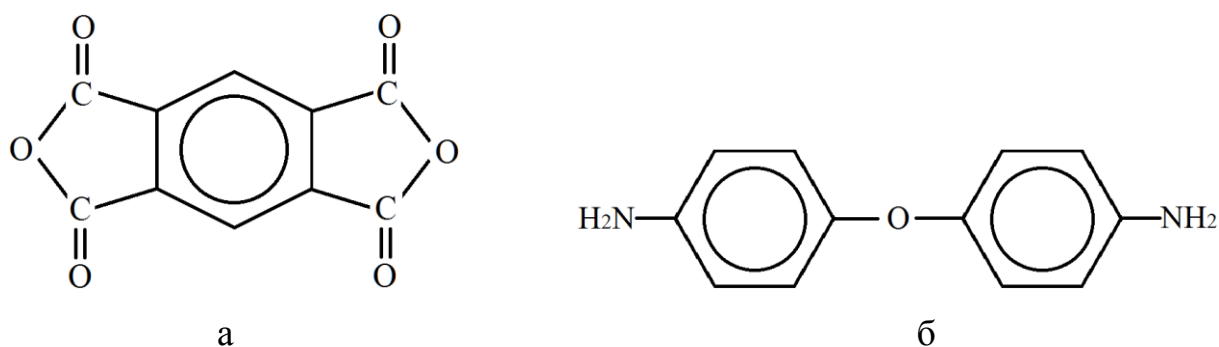


Рис. 2.1. Хімічна структура піромелітового діангідриду (а) та 4,4'-діамінодіфенілового ефіру (б)

Після поєднання компонент суміш розмішувалася протягом 5 хв під дією ультразвуку в ультразвуковому диспергаторі Селмі УЗДН-А. Оскільки полімерний розчин має досить високу густину, в його об'ємі залишаються бульбашки повітря, що при формуванні підкладок може призвести до зменшення однорідності поверхні, втрати суцільності та виділення залишкового газу в процесі подальшої термообробки зразків. Для того, щоб уникнути цих небажаних наслідків, після змішування розчин ПАК витримувався протягом 30 хв у вакуумі (тиск залишкових газів  $10^{-3}\text{ Па}$ ). На

рис. 2.2 а, б наведені ПЕМ-зображення структури ПІ-підкладок, сформованих з розчину ПАК, не витриманої (позиція а) та витриманої у вакуумі (позиція б). Наведена на рис. 2.2 в типова дифракційна картина, отримана від поліімідної підкладки свідчить про аморфну структуру полімеру.

Наступним, після отримання вихідного розчину, етапом формування підкладок було нанесення тонкого шару ПАК на мідні мікроскопічні сітки (розмір комірки складав 100 мкм). Схематично етапи процесу показані на рис. 2.3. Спочатку крапля ПАК наносилась на попередньо очищену скляну пластину. Після цього речовина рівномірно розподілялась по поверхні за допомогою центрифуги при низьких обертах (частота обертання 180 об/хв, час обертання 10 сек). На отриманий тонкий шар ПАК клалася мідна сітка. При відніманні сітки на ній залишалась тонка полімерна плівка, а надлишок матеріалу під дією сили поверхневого натягу залишався на скляній пластині.

Останнім етапом формування підкладок було проведення імідизації ПАК термічним відпалюванням. Термообробка плівок-підкладок проводилась у вакуумі (тиск залишкових газів  $10^{-3}$  Па) до  $T_e = 400\text{--}420$  К протягом 30 хв. Кінцева товщина отримуваних ПІ-підкладок складала менше 100 нм.

2.1.2. Формування масивів металевих наночастинок на поліімідних підкладках [139–142]

Схематично етапи отримання масивів НЧ зображені на рис. 2.4. В термообробки зразків відбувається диспергування тонкої металевої плівки та утворення масиву НЧ. Відпалювання проводиться до обратної температури  $T_e$  протягом певного проміжку часу. Детально процес формування структури масивів НЧ буде розглянутий у розділі 3.

Утворені в результаті розпаду плівки наночастинок (рис. 2.5) повинні бути термодинамічно стабільні, а сам процес – енергетично вигідним, тобто вільна енергія новоутвореної системи не повинна перевищувати початкову. Оскільки при переході від масивних зразків до тонких плівок та НЧ відношення площі об'єкта до його об'єму різко зростає, можна зробити висновок, що вирішальну роль з

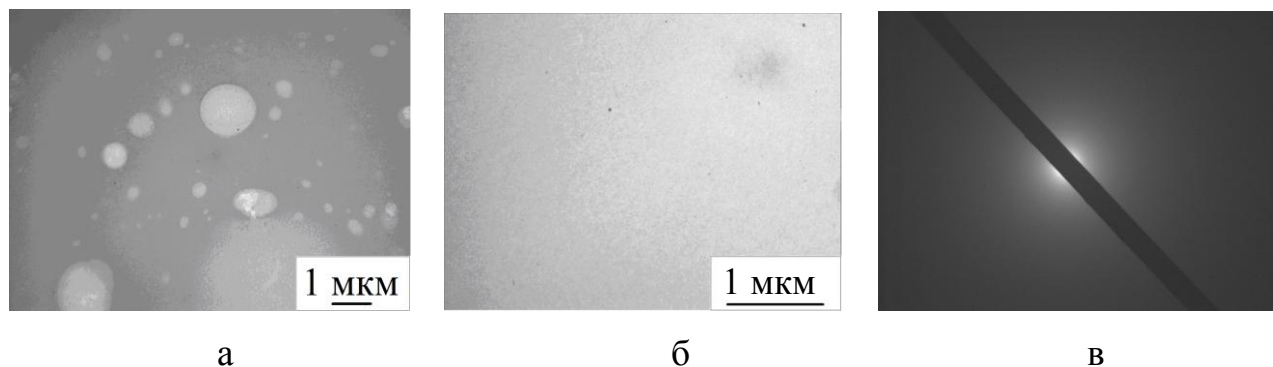


Рис. 2.2. ПЕМ-зображення поліімідних плівок після проведення термічної імідизації: розчин ПАК нанесений на мікроскопічну сітку одразу після змішування з розчинником (а) та після витримки розчину у вакуумі протягом 30 хв (б). На позиції (в) представлена типова дифракційна картина від поліімідної плівки

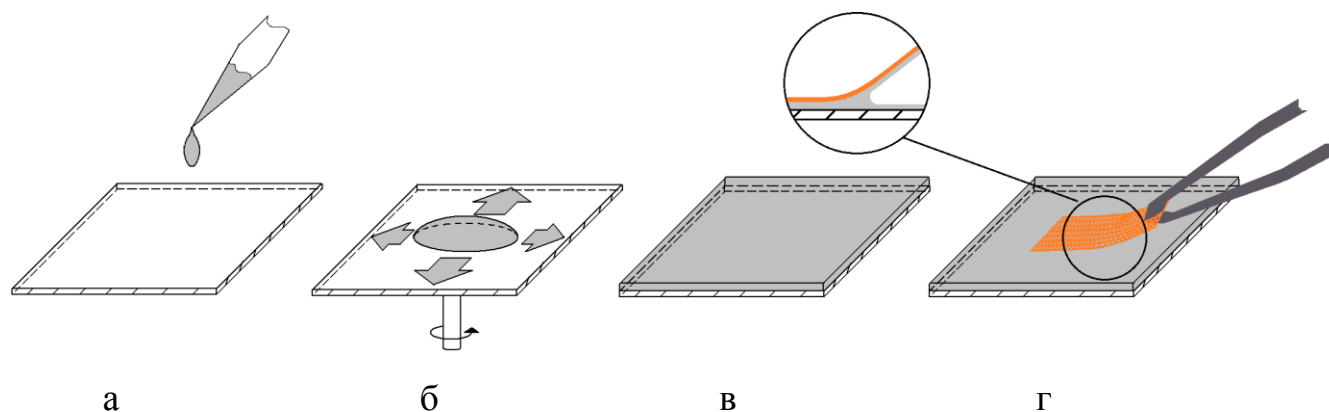


Рис. 2.3. Приготування поліімідної підкладки на мідній мікроскопічній сітці: а – нанесення полімеру на скляну пластину; б, в – розподілення полімеру по поверхні за допомогою обертання у центрифугі; г – нанесення полімерної плівки на мідну мікроскопічну сітку



Рис. 2.4. Схематичне зображення процесу виготовлення масиву наночастинок металу на полімерній підкладці

точки зору термодинамічної рівноваги починає відігравати поверхнева енергія. Враховуючи вище сказане можна записати для суцільної плівки таке співвідношення:

$$N \cdot 4\pi\bar{r}^2 \sigma_f \leq (\sigma_f + \sigma_{fs}) \cdot S, \quad (2.1)$$

де  $N$  – кількість утворених наночастинок;  $\bar{r}$  – середній радіус частинки;  $\sigma_f$  – питома поверхнева енергія на межі плівка/вакуум;  $\sigma_{fs}$  – питома поверхнева енергія на межі підкладка/плівка ( $\sigma_{fs} = \sigma_f - \sigma_s$ ,  $\sigma_s$  – питома поверхнева енергія підкладки);  $S$  – площа поверхні зразка.

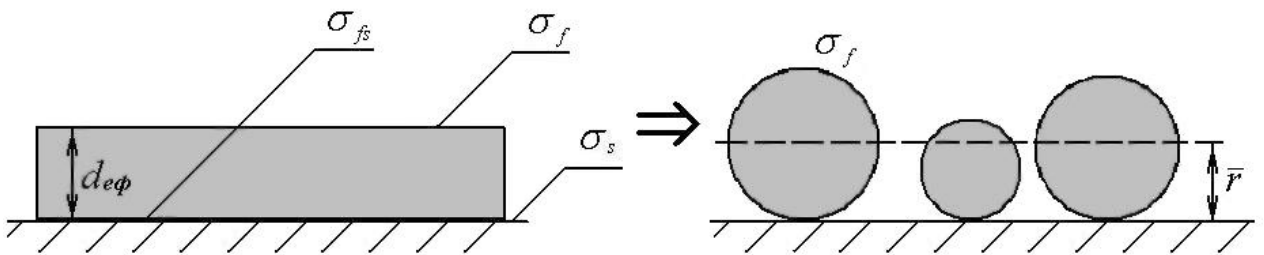


Рис. 2.5. Схема диспергування суцільної плівки на підкладці

З іншого боку, при утворенні наночастинок їх загальний об'єм з великою точністю (якщо не враховувати стиснення НЧ під дією лапласового тиску  $P_{\text{л}} = \frac{2\sigma}{r}$ ) дорівнює об'єму плівки. Цю умову можна записати у вигляді такого співвідношення:

$$N \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 = S \cdot d_{ef}, \quad (2.2)$$

де  $d_{ef}$  – товщина плівки.

Із співвідношень (2.1) і (2.2) випливає, що величина середнього радіусу утворених частинок дорівнює:

$$\bar{r} \geq \frac{3d_{ef}\sigma_f}{(\sigma_f + \sigma_{fs} - \sigma_s)} = \frac{3d_{ef}}{\left(1 + \frac{\sigma_{fs}}{\sigma_f}\right)}. \quad (2.3)$$

При умові  $\sigma_{fs}/\sigma_f \ll 1$  (2.3) спрощується до виду:

$$\bar{r} \geq 3d_{ef}. \quad (2.4)$$

У той час, як за умові  $\sigma_s \ll \sigma_f$   $\bar{r}$  буде мати в два рази меншу величину:

$$\bar{r} \geq 1,5d_{ef}. \quad (2.5)$$

Слід відмітити, що величина  $\sigma_f$  залежить від радіусу НЧ. Згідно [102]  $\sigma_f \cong \sigma_\infty \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right)^2$ , де  $\alpha$  – параметр порядку  $10^{-1}$  нм (наприклад, для МЧ Cu  $\alpha = 0,55$  нм при  $r \cong 1,25$  нм і  $\alpha = 0,2$  нм при  $r \cong 3$  нм)  $\sigma_\infty$  – поверхнева енергія плоского зразка. У зв'язку з цим для більш точних розрахунків  $\bar{r}$  необхідно враховувати розмірну залежність  $\sigma_f(r)$ . Відмітимо, що при диспергуванні острівцевих плівок величина  $\bar{r}$  визначається із співвідношення, аналогічного (2.4), в якому роль відіграє ефективна товщина  $d_{ef}$ .

#### 2.1.2.1. Методика формування тонких металевих плівок

Після приготування поліімідних підкладок на них методом термічного випаровування з вольфрамового дроту (Co та Ni), човника (Cu), та гусарика (Au) в робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М (тиск залишкових газів  $10^{-4}$  Па) осаджувались тонкі металеві шари. Контроль ефективної товщини плівок здійснювався методом кварцового резонатору, а швидкість конденсації складала 0,1–0,4 нм/с.

Схематичне зображення столика для отримання зразків наведено на рис. 2.6. До алюмінієвого столику товщиною 2 мм під спеціально зробленим отвором з нижнього боку був закріплений кварцовий резонатор. Різниця у відстанях підкладки-випарник та кварцовий кристал–випарник складала не більше 4 мм. Зразки розміщувались на столику на мінімальній відстані від отвору для забезпечення максимальної точності вимірювання ефективної товщини.

Кварцовий резонатор був з'єднаний з коливальним контуром (робоча частота 10 МГц), що розташовувався у робочому об'ємі вакуумної установки. Через систему виводів коливальний контур приєднувався до вимірювача частоти, який знаходився поза вакуумною камерою.

Ефективна товщина сконденсованих плівок визначалася за формулою:

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q} \cdot f_q - f, \quad (2.1)$$

де  $D_q$  та  $D_f$  – густина кварцу та напиленої речовини,  
 $f_q$  – резонансна частота кварцу до початку напилення,  
 $f$  – резонансна частота кварцу після напилення,  
 $N_a = D_q \cdot f_q = \text{const} = 1,668 \cdot 10^3$  Гц·м.

Відстань між підкладками та випаровуваним матеріалом складала 8–10 см. Перед безпосередньою конденсацією матеріалу на підкладки з окремого екранованого випарника в робочий об'єм розпилювався гетерний матеріал (Cu) для підвищення вакууму. Після цього осаджуваний на підкладки матеріал спочатку випаровувався при закритій заслінці (поз. 5), яка далі відкривалась. Після проведення конденсації всі отримані зразки стабілізувались протягом 1 год. у вакуумі.

#### 2.1.2.2. Термообробка зразків [143–147]

Термообробка зразків проводилась в робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М (тиск залишкових газів  $10^{-4}$  Па). Схематичне зображення пічки наведене на рис. 2.7. Нагрівання проводилося молібденовою спіраллю (поз. 1), через яку з випарників пропускався постійний електричний струм. Зразки розміщувались на мідному столику (поз. 2), до якого за допомогою мідного фіксатора (поз. 3) кріпилась хромель-алюмелева термопара (поз. 4).

Для забезпечення постійної швидкості нагрівання/охолодження був розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс, який також



дозволяє в автоматичному режимі проводити дослідження терморезистивних властивостей плівкових зразків.

Розроблений автоматизований комплекс складається з 8-канального, 16-бітного сігма-дельта АЦП ADAM-4118, перетворювача інтерфейсів ADAM-4520, схеми управління розжарюванням пічки із шаговим двигуном, персонального комп'ютера. Загальна схема комплексу зображена на рис. 2.8, лицьова панель програми управління – на рис. 2.9.

Всі вимірювання проводяться в вакуумному середовищі, яке створюється установкою ВУП-5М. Через зразок пропускається постійний електричний струм, який попередньо вирівнюється схемою стабілізації. З робочого об'єму у вигляді аналогових сигналів до АЦП перетворювача надходять дані про падіння напруги на зразку, температуру та падіння напруги на еталонному опорі. АЦП ADAM-4118 перетворює аналогову інформацію на цифрову і передає її за допомогою інтерфейсу RS-485 до перетворювача інтерфейсів ADAM-4520. Перетворювач пересилає через інтерфейс RS-232 інформацію до послідовного COM-порту персонального комп'ютера.

У контролері ADAM-4118 поєднані висока надійність, точність, можливість програмної зміни меж вимірювання та відносна легкість його інтеграції в системи збору та обробки інформації.

У розробленому комплексі задіяні три вхідних канали АЦП: до одного приєднана термопара типу К (хромель-алюмель) для вимірювання температури зразка, а два інших вимірюють напругу на зразку безпосередньо в вакуумній камері та еталонному опорі, розташованому на вході АЦП. Вимірювання проводяться по чотирьох-точковій схемі. За допомогою двох контактів до зразка підводиться електричний струм, а за допомогою двох інших вимірюється падіння напруги на ньому. Це дозволяє вимірювати падіння напруги лише на зразку, тому довжина провідників (тобто їх опір) не робить внесок у розрахований опір зразка.

Використання крім схеми стабілізації струму додатково еталону дозволяє збільшити точність вимірювання опору. Будь які випадкові, навіть незначні

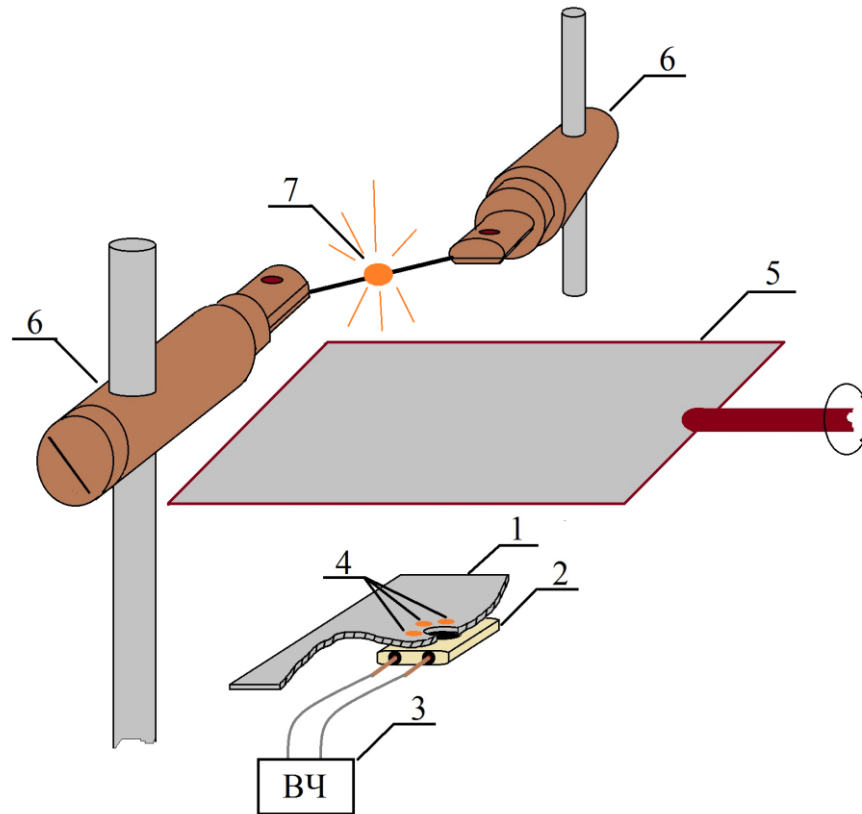


Рис. 2.6. Схематичне зображення столика, який використовувався при осадженні тонких плівок: 1 – алюмінієвий столик; 2 – кварцовий резонатор; 3 – вимірювач частоти; 4 – поліімідні підкладки; 5 – поворотна заслінка; 6 – випарники; 7 – випаровуваний матеріал

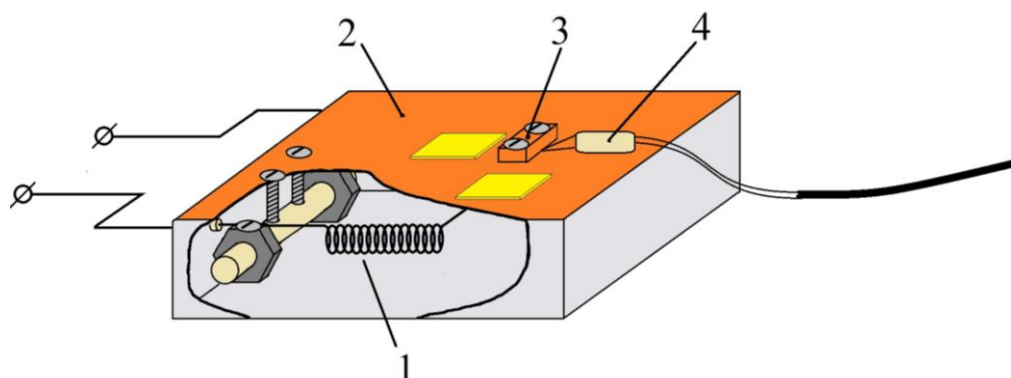


Рис. 2.7. Схематичне зображення нагрівача для термообробки зразків: 1 – молібденова спіраль; 2 – мідний столик; 3 – мідний фіксатор термопари; 4 – хромель-алюмелева термопара



Рис. 2.8. Схема апаратної частини автоматизованого комплексу

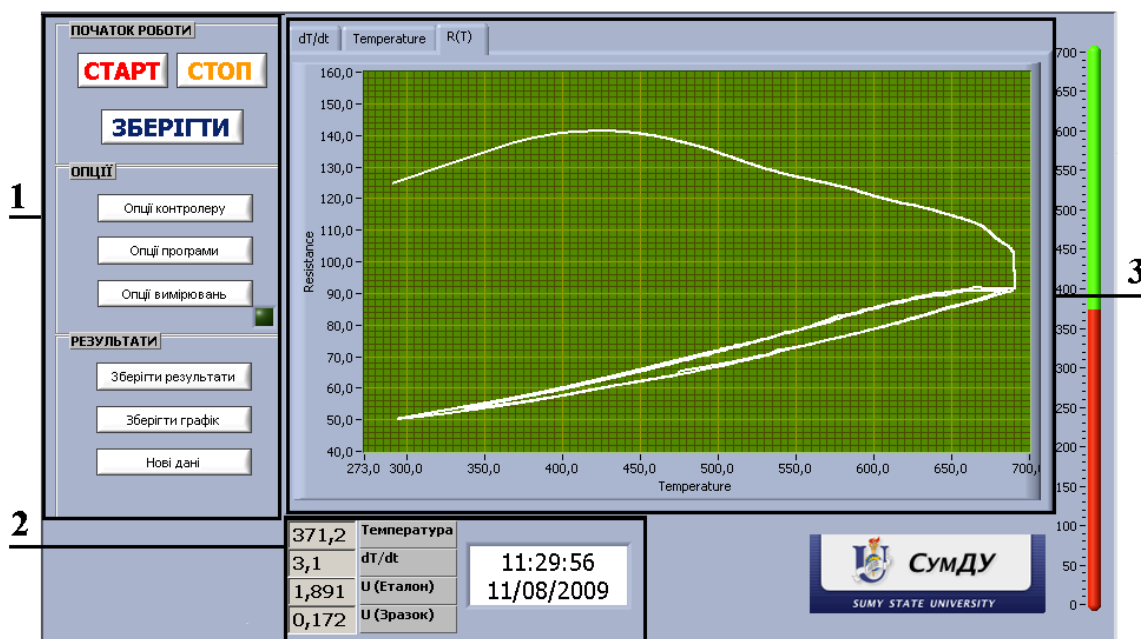


Рис. 2.9. Лицьова панель програми керування: 1 – кнопки управління програмою; 2 – індикатори поточних значень вимірюваних параметрів; 3 – графічні індикатори залежностей  $\frac{dT}{dt}(t)$ ,  $T(t)$  та  $R(T)$

зміни сили струму не впливають на розрахунок опору зразка, оскільки він розраховується згідно закону Ома.

Дані від контролера надходять до програми управління, де обробляються та зберігаються. Контроль за розжарюванням нагрівача відбувається за допомогою управляючих сигналів, які надсилаються програмою управління у вигляді двійкового коду до LPT-порту комп'ютера. Сигнали надходять до схеми управління шаговим двигуном, який в свою чергу з'єднаний з регулятором струму у схемі керування розжарюванням нагрівача. Це призводить до зменшення або збільшення температури розжарювання. Оскільки для отримання достовірних результатів необхідна поступова, рівномірна заміна температури, для корегування та підтримання постійної швидкості нагрівання/охолодження був застосований ПД (пропорційно інтегрально диференційний) алгоритм регулювання. Параметр, що регулюється, розглядається як змінна процесу (в даному випадку – швидкість зміни температури). Користувач вводить завдання, тобто необхідну величину змінної процесу. ПД-регулятор визначає величину управляючої дії (в нашій системі – швидкість обертання шагового двигуна). Ця величина впливає на змінну процесу і приводить її до заданого значення.

Програма управління розробленої системи повинна одночасно виконувати декілька задач, а саме: проводити збір, та обробку вимірюваних даних експерименту, виводити дані у графічній та символній формі на лицьову панель для їх оцінки дослідником, керувати температурою нагрівача.

Група кнопок «ПОЧАТОК РОБОТИ» на лицьовій панелі розробленої програми (рис. 2.9) відповідає за початок /припинення експерименту. За допомогою групи клавіш «ОПЦІЇ» здійснюється введення опцій контролеру, режиму проведення експерименту та ін. Кнопки групи «РЕЗУЛЬТАТИ» відповідають за збереження отриманих у ході експерименту даних у файл.

Індикатори поточних значень 2 відображають останні дані про падіння напруги на зразку та еталоні і температуру, зафіксовану контролером. Графічні індикатори 3 відображають залежності вимірюваних та розрахованих величин у ході проведення експерименту.

Основою архітектури розробленого програмного забезпечення є кінцевий автомат на базі черги. Програма працює з чотирма паралельними потоками даних: інтерфейсний потік, що відповідає за події користувача; потік збору даних з контролеру; потік обробки та відображення отриманих даних; потік, що відповідає за контроль над роботою нагрівача.

Послідовне виконання команд та дій організується використанням функції черги (Queue). Елементами черги є кластери, що складаються з Enum Type Definition та типу даних Variant (рис. 2.10, поз. 4). Перший елемент відповідає за вибір необхідної для виконання дії (рис. 2.10, поз. 2), а другий – при необхідності здійснює обмін даними між паралельно працюючими структурами (рис. 2.10, поз. 3). При кожній ітерації виконання коду програми кластерні елементи послідовно видаляються з черги подій функцією “Dequeue element” (рис. 2.10, поз. 1) та розділяються. Після цього обирається та виконується необхідна сторінка коду структури Case. Елементи до черги додаються за допомогою функції “Queue element” (рис. 2.10, поз. 5).

Всі зібрані дані та введені налаштування записуються та зберігаються у головному кластері. Результати проведення експерименту та графік залежності  $R(T)$  зберігаються у файлах формату .xls та .lvm, що дозволяє проводити їх подальшу обробку та аналіз.

Обмін даними між комп'ютером та контролером ADAM можна організувати використовуючи як звичайний текстовий формат передачі команд “string”, так і протокол Modbus RTU. Протокол Modbus відноситься до протоколів прикладного рівня. Контролери при взаємодії використовують клієнт-серверну модель, яка базується на транзакціях, що складаються із запитів та відповідей. В автоматизованому комплексі головним пристроєм (клієнтом) може виступати персональний комп'ютер, а підпорядкованим пристроєм (сервером) – АЦП. Сервер, у відповідь на команди клієнта, виконує відповідні дії або передає запитовані дані. Блок-діаграма віртуального пристрою, що відповідає за взаємодію з контролером, використовуючи протокол Modbus зображена на рис. 2.11. На рис. 2.12 зображена блок-діаграма віртуального

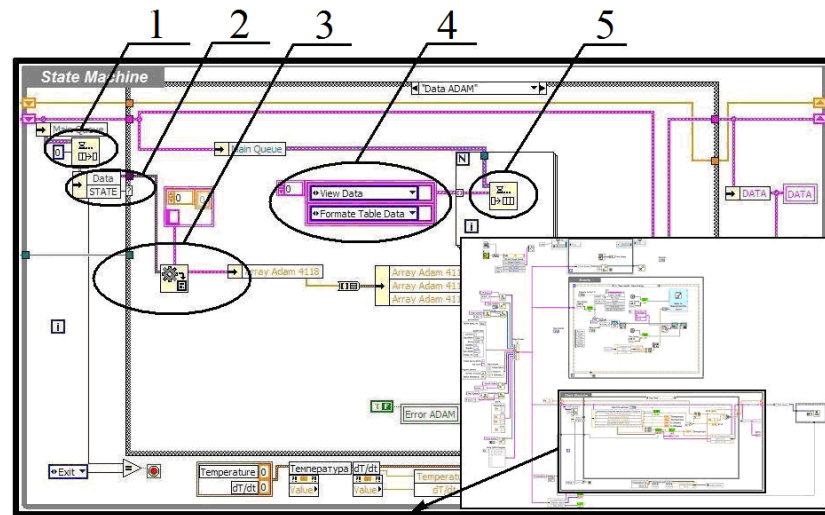


Рис. 2.10. Блок-діаграма State Machine на базі черги: 1 – функція “Dequeue element”; 2 – селектор структури Case; 3 – дані типу variant; 4 – масив кластерних елементів черги; 5 – функція “Queue element”

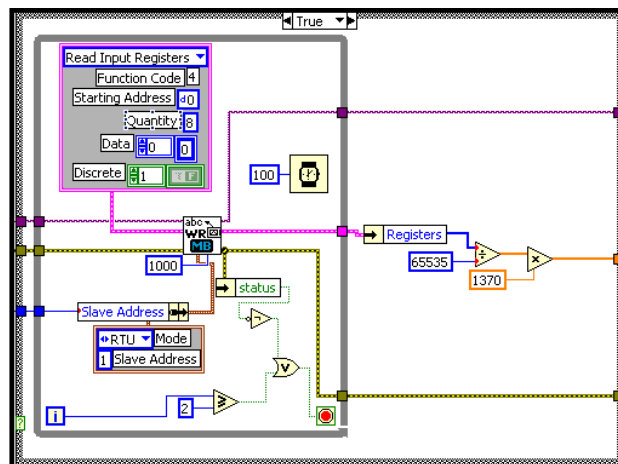


Рис. 2.11. Блок-діаграма віртуального приладу на базі протоколу Modbus

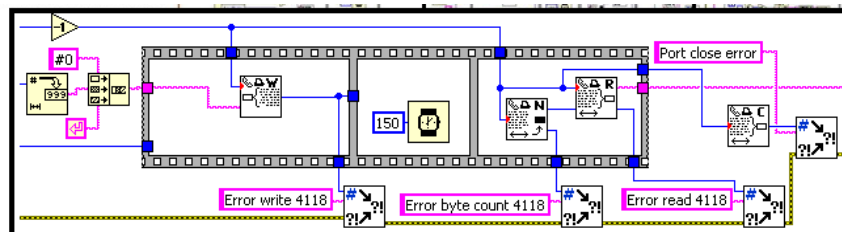


Рис. 2.12. Блок-діаграма віртуального приладу з використанням текстових команд

приладу, який використовується для управління та зчитування даних з контролера. У ньому використовується текстовий формат передачі команд ASCII. Команда складається з ідентифікатора команди, віртуальної адреси контролера у мережі, символу повернення каретки. Останній символ програмно еквівалентний натисненню кнопки «Enter» на клавіатурі комп'ютера. Також в командах можуть вказуватись нові налаштування контролера, номери необхідних каналів, діапазони та тип вимірюваних різними каналами контролера даних. Це дозволяє змінювати налаштування режиму збору даних без зупинки експерименту.

2.1.3. Дослідження структурно-фазового стану та морфології поверхні масивів наночастинок

2.1.3.1. Методика дослідження структурно-фазового стану масивів наночастинок

Вивчення кристалічної структури та фазового складу масивів НЧ проводилися за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К. Діапазон збільшення приладу складає  $(1-200) \times 10^3$  разів, а роздільна здатність – до 0,2 Å. Приклад мікроструктури та дифракційної картини від масивів НЧ Со та Ні наведені на рис. 2.13.

Для аналізу дифракційних картин використовувалося програмне забезпечення, розроблене на кафедрі прикладної фізики СумДУ і описане у роботі [148]. Зображення лицьової панелі програми наведене на рис. 2.14. За допомогою групи клавіш (рис. 2.14, поз. 1) користувач має можливість провести налаштування параметрів аналізу зображення, візуалізувати результати розрахунків у вигляді графіків, таблиць та гістограм, відкривати зображення електроннограм та завантажувати їх до графічного блоку.

Відображення отриманих даних відбувається у окремих вікнах, які відкриваються динамічно за потребою користувача. Наступний блок – контролю та відображення даних, які отримані на різних етапах аналізу та розрахунку електроннограм (поз. 2). За допомогою області візуального відображення ходу

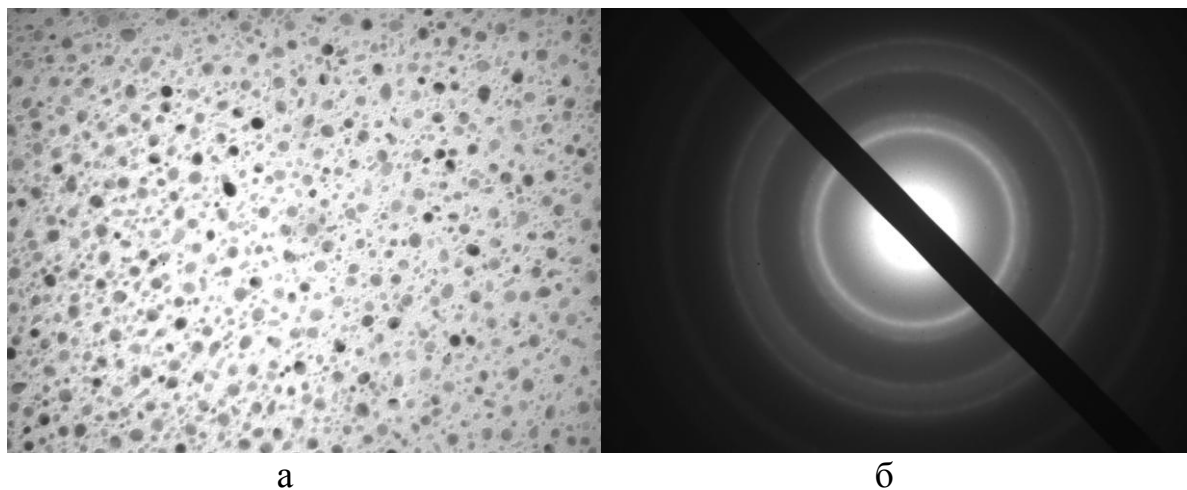


Рис. 2.13. Мікроструктура (а) та відповідна їй дифракційна картина (б) від масиву НЧ Со, отриманих відпалюванням плівки Со з ефективною товщиною 1,5 нм до  $T_6 = 1000$  К

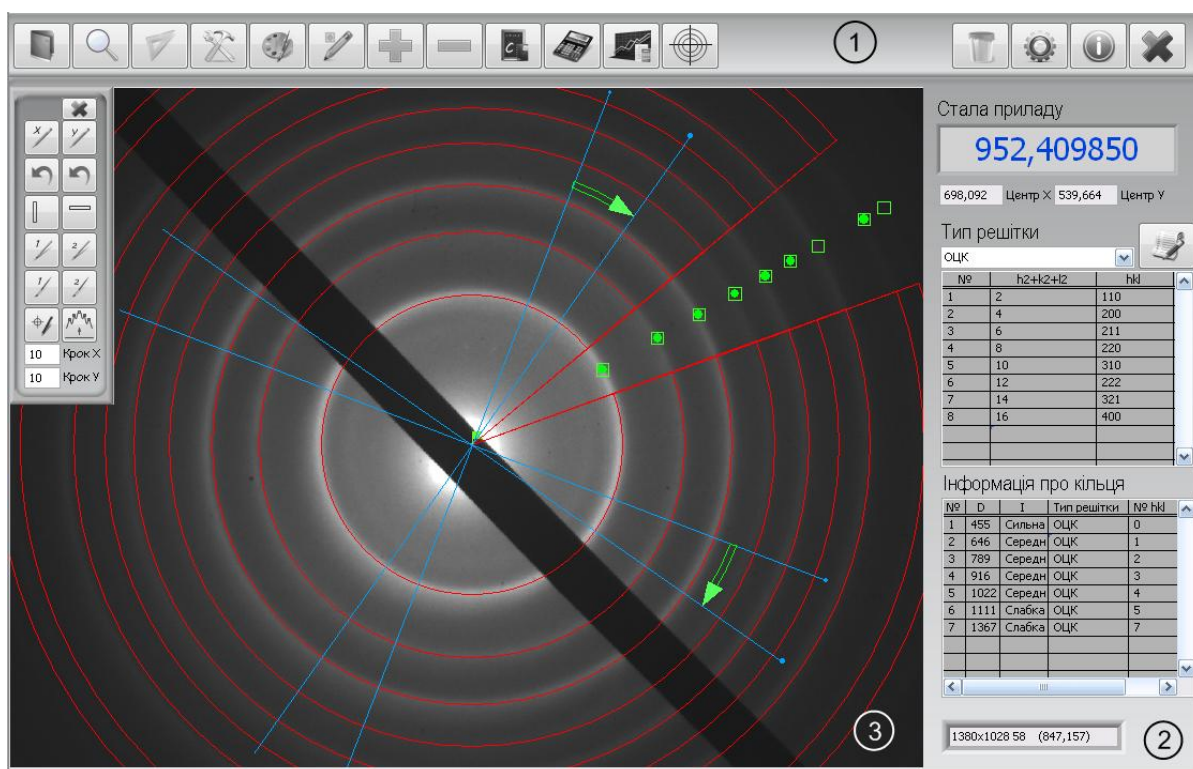


Рис. 2.14. Лицьова панель програмного забезпечення для аналізу електроннограм, отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії: 1 – група кнопок для задавання параметрів вимірювання та розрахунку, роботи з файлами; 2 – група індикаторів для відображення результатів аналізу електроннограм; 3 – блок візуалізації ходу роботи з аналізу електроннограм. Із роботи [148]



роботи програми (поз. 3) відбувається візуалізація процесу пошуку центру електроннограм, дифракційних кілець. При необхідності користувач може вибрати, які із знайдених кілець будуть використані для розрахунків.

Алгоритм роботи програми оснований на загальноприйнятій методиці аналізу електроннограм. На першому етапі в програму завантажується дифракційна картина від еталонного зразка. В якості еталону використовувались тонкі плівки Al. Після пошуку дифракційних кілець та центру електроннограми програма розраховувала сталу приладу  $C$  за наступним співвідношенням:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad (2.2)$$

де  $d_{hkl}^0$  – міжплощинні відстані еталону;  $D_{hkl}^0$  – діаметри дифракційних кілець еталонного зразка.

Після визначення сталої приладу в програму завантажувались зображення електроннограм експериментальних зразків. Аналіз дифракційних картин проводиться програмою аналогічним чином. Розрахунки параметрів решітки ( $a$ ,  $c$ ) та міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$  відбуваються з використання визначеної сталої приладу  $C$  та діаметрів дифракційних кілець.

Для кристалів кубічної та гексагональної сингоній співвідношення мають наступний вигляд:

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}, \quad a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + kh + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}. \quad (2.4)$$

Більш детально архітектура та алгоритм роботи програми описані у роботі [148].

### 2.1.3.2. Аналіз структури масивів наночастинок [151, 152]

Як було показано у роботах [137, 149, 150] охарактеризувати морфологію масивів наночастинок можна за допомогою таких параметрів, як розподіл за розміром, середній, максимальний, мінімальний, найбільш імовірний радіуси,

густина розподілу.

Для проведення аналізу ПЕМ-зображень структури відпалених одношарових тонких плівок Ni, Co, Cu та розрахунку структурних характеристик сформованих масивів НЧ використовувалось розроблене у середовищі програмування LabVIEW 2010 програмне забезпечення. Лицьова панель програми наведена на рис. 2.15. За допомогою групи кнопок 1 користувач може визначати режими вимірювання та розрахунків, побудови гістограм розподілу за розміром, проводити масштабування зображень та обирати зону вимірювання.

Після завантаження ПЕМ-зображення мікроструктури зразка в програму користувачу необхідно провести його масштабування. Для цього, після натискання відповідної кнопки в групі клавiш 1 необхідно задати початок та кінець масштабної мітки (поз. 4) та вказати її розмір в нм. Розраховане програмою значення відношення реального розміру мітки до виміряного використовується далі при визначенні параметрів морфології масивів наночастинок.

Для розрахунку густини розподілу НЧ на зображенні за допомогою відповідної кнопки визначається зона вимірювання (поз. 3). В процесі проведення вимірювань поточні значення деяких розрахованих параметрів відображаються на групі числових індикаторів (поз. 2). Більш детальну інформацію про результати (в тому числі гістограми розподілу за розміром) користувач може отримати викликом відповідного вікна індикації результатів. Блок-діаграма програмного забезпечення (рис. 2.16) складається з трьох функціональних частин: блоку вхідних параметрів, блоку обробки подій користувача та блоку числової індикації результатів. За допомогою блоку вхідних параметрів при запуску програми проводиться встановлення початкових значень параметрів налаштувань, ініціалізація масивів даних.

Блок обробки подій користувача побудований на базі структури «Event». Структура динамічно реагує на дії з боку користувача (натискання клавiш лицьової панелі, робота з областю зображення), виконуючи відповідну сторінку

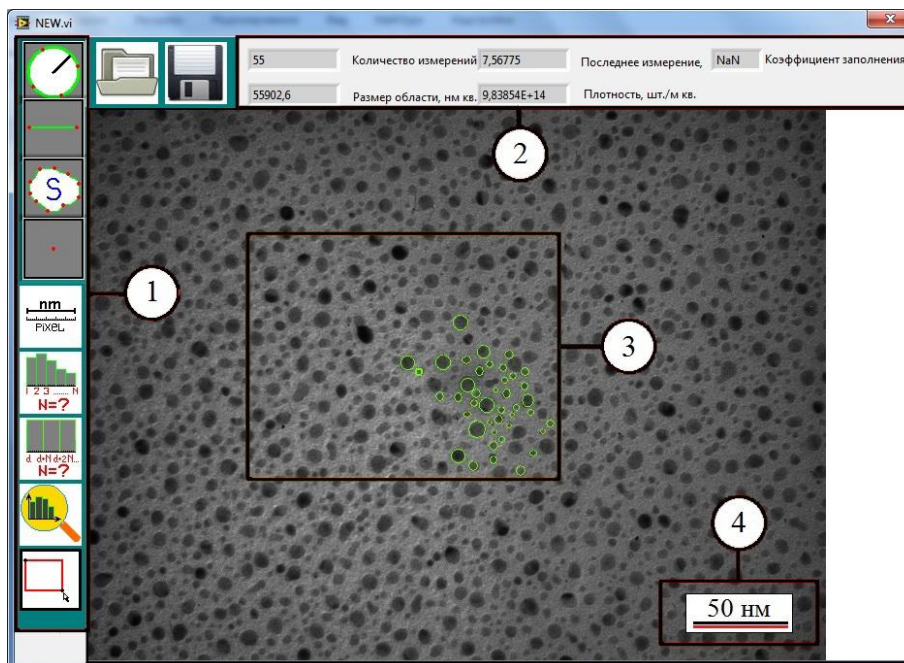


Рис. 2.15. Зовнішній вигляд лицьової панелі розробленого програмного забезпечення: 1 – група кнопок, що відповідають за роботу з файлами, масштабування тощо; 2 – числові індикатори результатів поточного вимірювання; 3 – область оброблюваного зображення; 4 – еталонна мітка

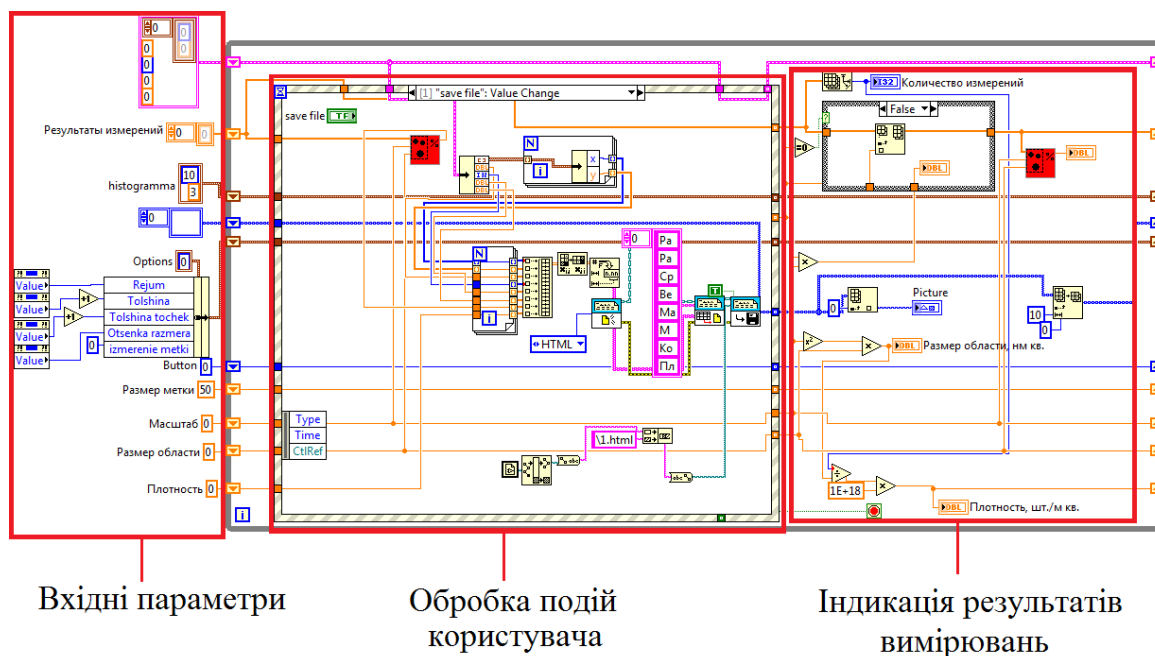


Рис. 2.16. Блок-діаграма програми для аналізу знімків структури

коду. Також вона містить в собі основні функції та підпрограми, які відповідають за збір та обробку даних, проведення розрахунків, обробку зображення, графічну та числову індикацію.

В блоку числової індикації безпосереднього містяться індикатори, які відображають поточні результати вимірювань на лицьовій панелі програми. Також в ньому проводяться розрахунки густини та розподілу об'єктів за розміром, а також такі параметри, як мінімальний, максимальний, середній та найбільш імовірний розмір тощо. Для забезпечення можливості подальшого обробки та аналізу даних в програмі передбачене збереження результатів вимірювань у файл. Інформація зберігається у вигляді таблиць з числовими даними. Також передбачене збереження інформації у графічній формі.

## **2.2. Методика формування та дослідження масивів наночастинок на масивних підкладках**

### **2.2.1. Формування масивів наночастинок на масивних підкладках $\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$**

Для того, щоб провести дослідження магнітооптичних властивостей масивів наночастинок були використані підкладки з аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та монокристалічного Si, вкритого тонким шаром аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Підкладки представляли собою квадратні пластини розміром  $12 \times 12$  мм та товщиною 0,8 мм.

Перед конденсацією тонких металевих шарів проводилась очистка підкладок у розчині етилового спирту під дією ультразвуку в ультразвуковому диспергаторі. Конденсація металевих плівок проводилась методом термічного випаровування матеріалу у вакуумі в робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М (тиск залишкових газів  $P = 10^{-4}$  Па).

Після конденсації металевих плівок для формування масивів наночастинок проводилась термічна обробка зразків у надвисоковакуумній камері Pfeiffer Vacuum на основі турбомолекулярного насоса (тиск залишкових газів  $10^{-7}$  Па). Зовнішній вигляд установки показаний на рис. 2.17. Для термообробки зразків використовувалася система з керамічним нагрівальним елементом Testra HTR1001 (рис. 2.18 а). Контроль за процесом нагрівання здійснювався контро-

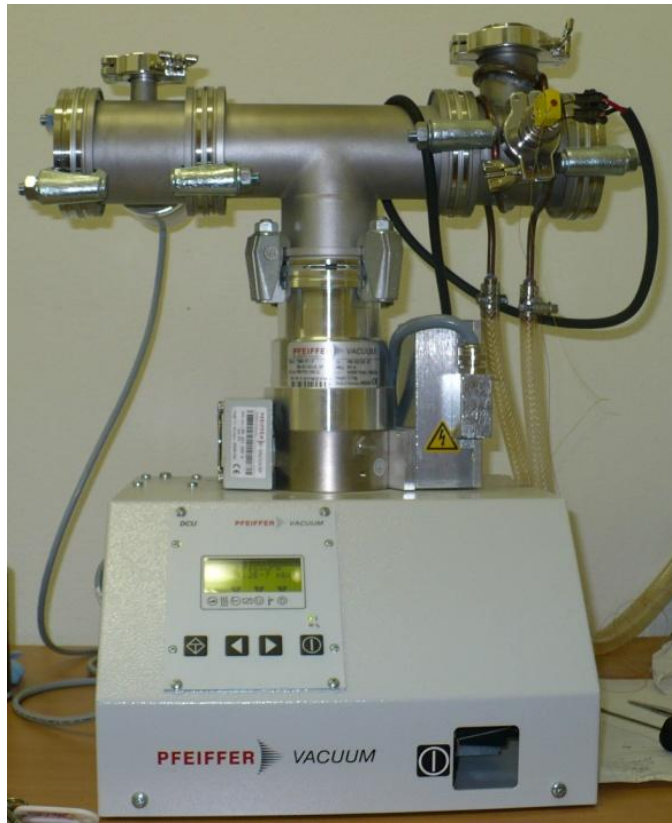
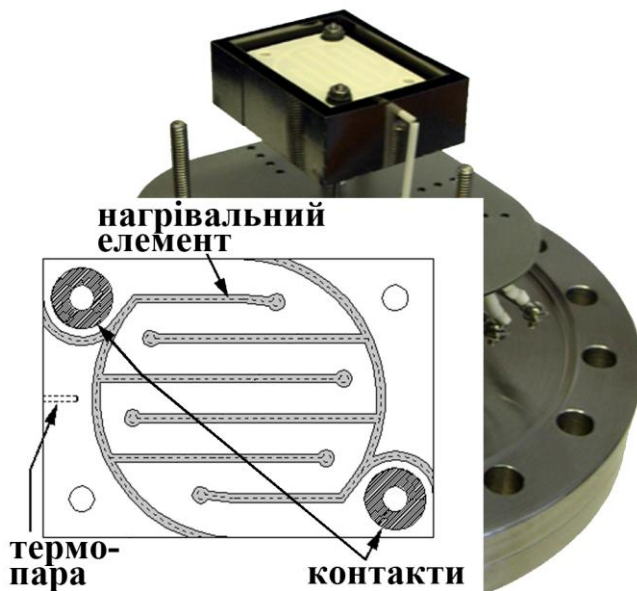


Рис. 2.17. Високовакуумна камера Pfeiffer Vacuum на основі турбомолекулярного насоса



а



б

Рис. 2.18. Елементи системи відпалювання зразків: керамічний нагрівальний елемент (а) та контролер нагрівання/охолодження з ПД-регулят

лером з ПД-регулятором Testra HC3500 (рис. 2.18 б). Швидкість нагрівання варіювалась в межах від 1 К/хв до 100 К/сек.

На основі проведених після відпалювання досліджень структури зразків обиралась оптимальна швидкість нагрівання, яка дозволяла отримувати рівномірно розподілені на підкладці масиви наночастинок. Після нагрівання до необхідної температури зразки відпалювались протягом 30–60 хв.

### 2.2.2. Дослідження морфології зразків

Оскільки використання масивних підкладок не дозволяє застосовувати для аналізу зображень просвічуючу електронну мікроскопію, для аналізу та вивчення впливу термообробки на морфологію зразків був використаний метод атомно-силової мікроскопії (атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge). Принципова схема мікроскопа та тримача зонду наведені на рис. 2.19.

Вимірювання морфології поверхні зразків проводились у контактному та напівконтактному режимах роботи АСМ. У контактному режимі вістря голки сканувального зонду безпосередньо дотикається до поверхні зразка. У цьому випадку можна досягнути найбільшої, порівняно з іншими режимами, швидкості сканування та роздільної здатності. Режим добре підходить для вивчення поверхні з різкими змінами рельєфу, однак латеральні та капілярні сили, що діють на зонд можуть викликати появу артефактів на зображеннях та вносять похибку при визначенні висоти поверхні.

У напівконтактному режимі вимірювання сили взаємодії між зондом та зразком вносять значно меншу похибку у результати вимірювань, однак при цьому зменшується швидкість сканування. Режим частіше використовується при дослідженні об'єктів з менш різкими змінами рельєфу поверхні, в т. ч. і масивів наночастинок. Дотикання голки АСМ до зразка відбувається лише у нижньому напівперіоді коливань, що зменшує силу дії зонда на поверхню. Це особливо важливо при вивченні малих об'єктів, які мають слабку адгезію до поверхні підкладки, або малий модуль пружності. Побудова зображення відбувається за рахунок реєстрації зміни фази та амплітуди коливань зонда.

Проведені дослідження морфології масивів НЧ в обох описаних режимах вимірювань показали добру кореляцію між результатами. Приклади дво- та тривимірного зображення рельєфу поверхні масиву НЧ Ni на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці наведені на рис. 2.20. Для вимірювань у напівконтактному режимі використовувались кремнієві голки Bruker TESPА (рис. 2.21 а). У контактному режимі – Bruker SLN-10 (рис. 2.21 б). Паспортні характеристики голок наведені у табл. 2.1. Область сканування складала  $2,0 \times 2,0$  мкм, роздільна здатність зображень – 1024 точки на лінію.

Оскільки навіть незначне відхилення від горизонтального положення зразка впливає на якість та достовірність зображень АСМ, а при скануванні інколи виникають зриви голки та аномальні викиди даних, для обробки зображень використовувалося модульне програмне забезпечення Gwyddion, яке є потужним інструментом для аналізу даних, отриманих за допомогою скануючої зондової мікроскопії. При обробці зображень фільтрувались відхилення зразків від горизонтального положення, зриви голки на різких змінах висоти рельєфу, миттєві аномальні викиди сигналу детектора, зсув зображення тощо.

### 2.2.3. Дослідження магнітооптичних властивостей зразків

2.2.3.1. Дослідження магнітних властивостей масивів наночастинок за допомогою магнітооптичного ефекту Керра

Дослідження магнітооптичного ефекту Керра є одним з найбільш поширених методів дослідження магнітооптичних властивостей матеріалів. Явище полягає у зміні поляризації світла при відбитті від поверхні зразка, який знаходиться у магнітному полі.

Вивчення магнітооптичних властивостей плівок та масивів НЧ Co і Ni на підкладках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  проводились на установці для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра, яка була розроблена в лабораторії мультишарів та наноструктур Інституту фізики Словацької академії наук [153]. Зовнішній вигляд та схематичне зображення конструкції установки наведені на рис. 2.22, 2.23.

У якості джерела світла використовувався He-Ne лазер потужністю 7 мВт та

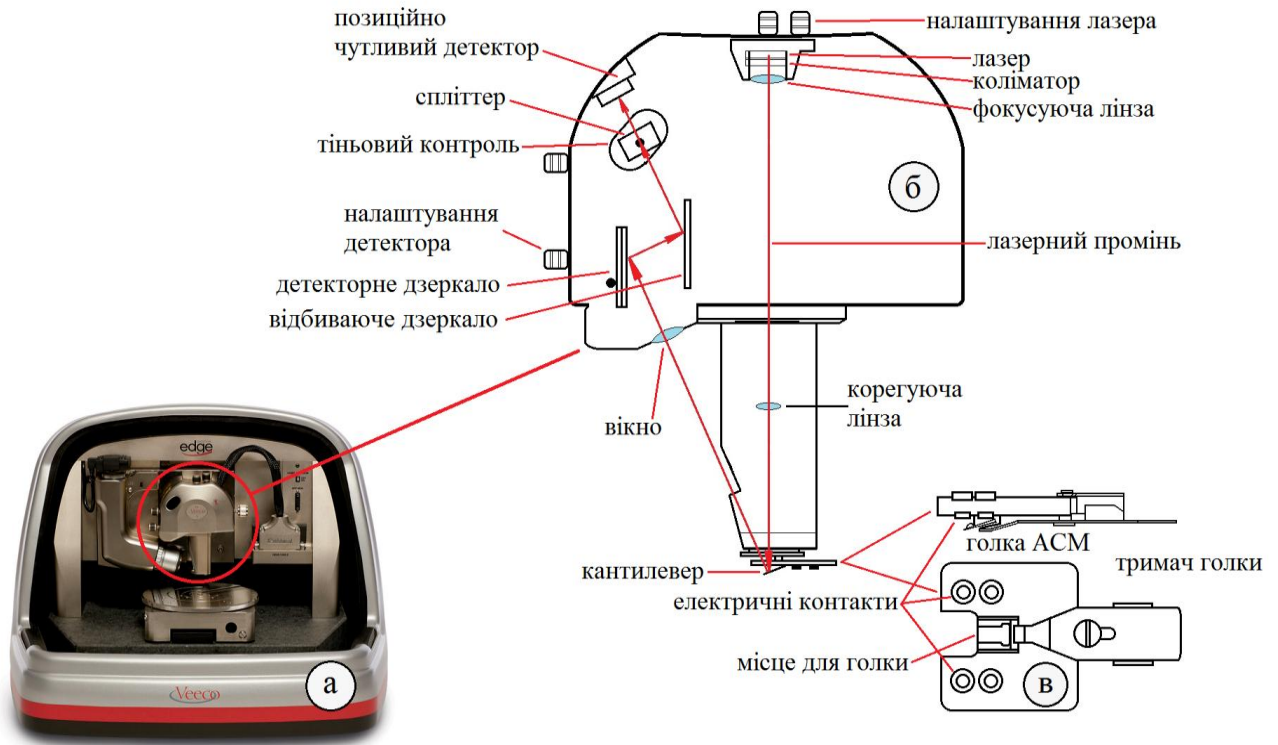


Рис. 2.19. Зовнішній вигляд (а) АСМ Dimension Edge та схематичні зображення конструкції скануючого модуля (б) та тримача голки (в)

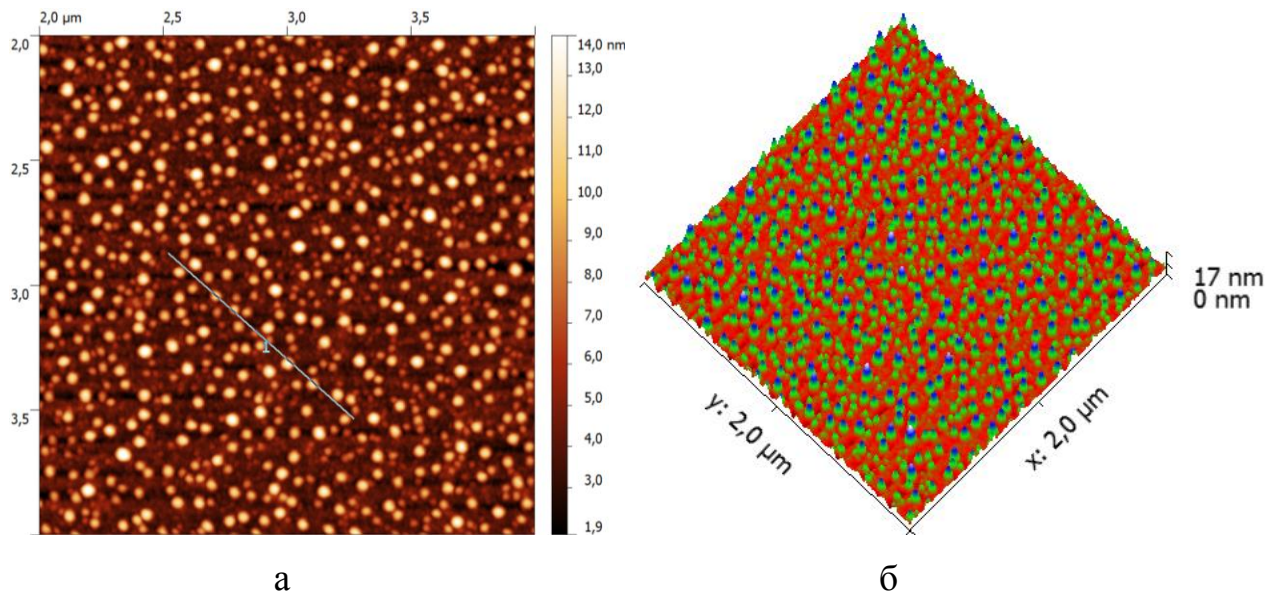


Рис. 2.20. Дво- (а) та тривимірне (б) АСМ-зображення масиву НЧ Со на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці



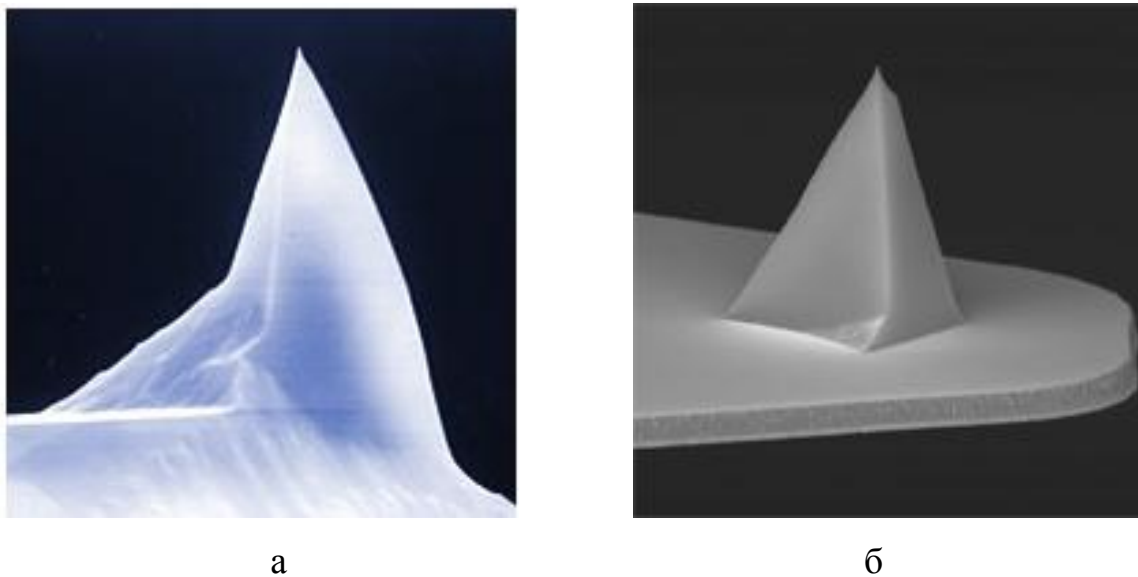


Рис. 2.21. РЕМ зображення АСМ-голок Bruker TESPА (а) та Bruker SLN-10 (б)

Таблиця 2.1.

### Паспортні характеристики голок АСМ

Модель	Геометрія	Висота голки, мкм	Радіус вістря (номінальний), нм	Радіус вістря (максимальний), нм	Передній кут, °
TESPА	Стандартна	10–15	8	12	$15 \pm 2,5$
SNL-10	Повернута	2,5–8	2	12	$25 \pm 2,5$

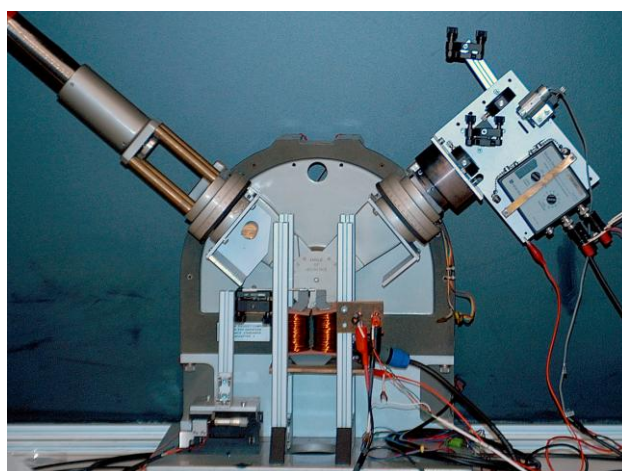


Рис. 2.22. Зовнішній вигляд автоматизованої установки для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра

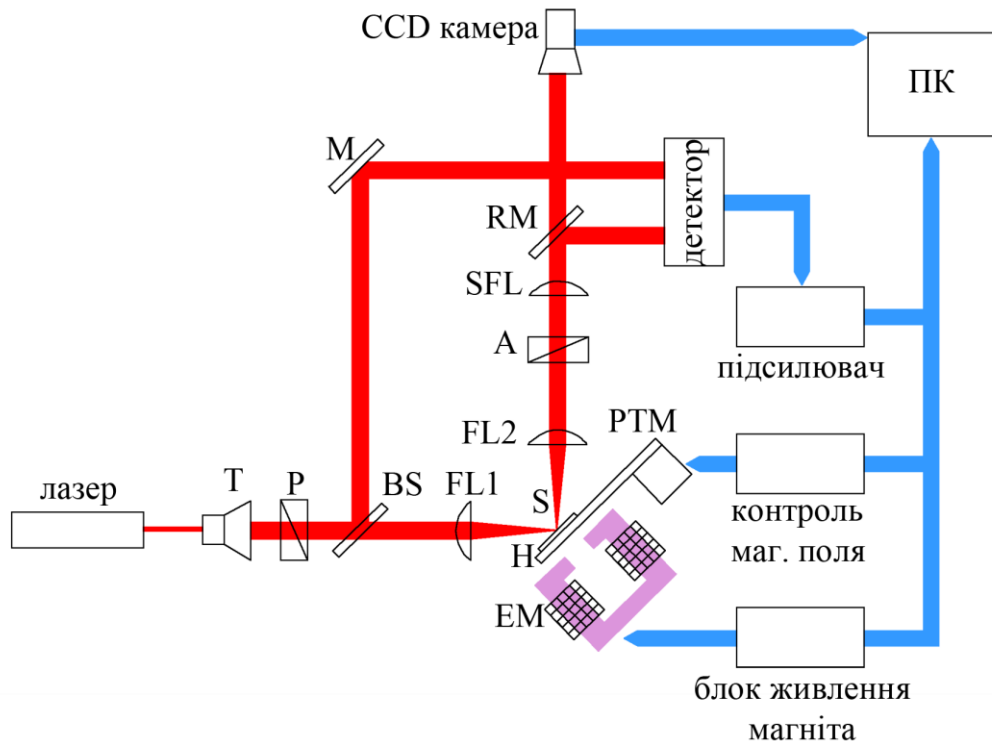


Рис. 2.23. Схематична конструкція та розміщення оптичних елементів автоматизованої установки для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра:

T – телескоп;

P – поляризатор;

M – дзеркало;

BS – дільник променя;

RM – рухоме дзеркало;

A – аналізатор;

SFL, FL1 та FL2 – фокусуючі лінзи;

S – зразок;

H – датчик Холла;

EM – електромагніт;

PTM – п'єзостолік

довжиною хвилі 632,8 нм. Проходячи через телескоп Т лазерний промінь збільшує свій діаметр з 0,81 до 5 мм після чого лінійно поляризується поляризатором Р. Промінь розділяється дільником променя BS на дві компоненти: сигнальну та еталонну. Сигнальний промінь фокусується на зразок S сферичною лінзою FL1, а еталонний направляється дзеркалом М на фокусуючу лінзу RFL і фокусується на еталонний вхід збалансованого диференційного детектора. Відбитий від зразка сигнальний промінь, проходячи через лінзу LF2 аналізатора А, попадає на сигнальний вхід детектора. Для спрямування променя на CCD-камеру використовується рухоме дзеркало RM. Магнітне поле, яке створює електромагніт ЕМ та біполярний блок живлення контролюється датчиком Холла Н. Переміщення зразка при виборі зони вимірювання здійснюється п'єзостоліком.

#### 2.2.3.2. Дослідження оптичних властивостей зразків методом спектроскопічної еліпсометрії

Еліпсометрія є надчутливим методом дослідження границь поділу та поверхні матеріалів. Метод оснований на явищі зміни поляризації світлового пучка, відбитого від поверхні шарів та заломленого у ніх. При відбитті від поверхні плоскополяризоване світло набуває еліптичної поляризації через існування перехідних шарів на межах поділу середовищ. Для визначення залежності між оптичними константами шару та параметрами еліптично-поляризованого світла використовуються співвідношення Френеля.

У цілому еліпсометричні дослідження зводяться до вимірювання двох основних величин: головного азимуту  $\psi$  та різниці фаз  $\Delta$  при відомому куті падіння світла  $\theta$ . Використовуючи основне рівняння еліпсометрії за відомим експериментальними значеннями  $\psi$  та  $\Delta$  можна знайти параметри досліджуваної системи, такі, як товщина шарів та показник заломлення. Принципова схема та зовнішній вигляд еліпсометра Woollam M-2000, який використовувався для вивчення оптичних властивостей масивів НЧ наведені на рис. 2.24, 2.25. Одною з переваг цієї моделі є те, що прилад дає змогу провести вимірювання на

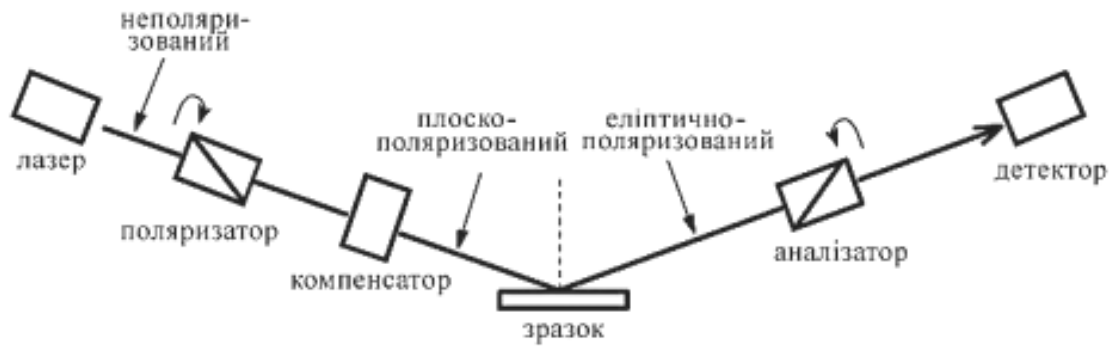


Рис. 2.24. Принципова схема еліпсометра



Рис. 2.25. Зовнішній вигляд спектроскопічного еліпсометра Woollam M-2000

широкому проміжку довжин хвиль (370–1690 нм) світлового випромінювання, що підвищує точність при розрахунках оптичних констант і товщин шарів.

## **Висновки до розділу 2**

1. З метою проведення комплексних досліджень впливу матеріалу підкладки, режиму відпалювання на морфологію тонких шарів Co і Ni, особливостей структурно фазового стану, морфологію масивів НЧ Co і Ni, їх магнітооптичних властивостей доцільно використовувати наступні методи:

- просвічуюча електронна мікроскопія;
- електронографія;
- атомно-силова мікроскопія;
- спектроскопічна еліпсометрія;
- магнітооптичний ефект Керра.

2. Використовуючи метод термодиспергування тонких металевих шарів, буде досліджено вплив початкової ефективної товщини, режиму термовідпалювання, матеріалу підкладки на морфологію диспергованих плівок, визначені оптимальні умови для отримання двовимірних рівномірних масивів НЧ Co і Ni.

3. Для забезпечення точності вимірювань буде розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс для дослідження терморезистивних властивостей плівкових матеріалів, створено програмне забезпечення для аналізу ПЕМ-зображень та визначення параметрів морфології масивів НЧ, що дозволить підвищити точність експериментальних результатів, проаналізувати зміни у морфології масивів НЧ.

## РОЗДІЛ 3

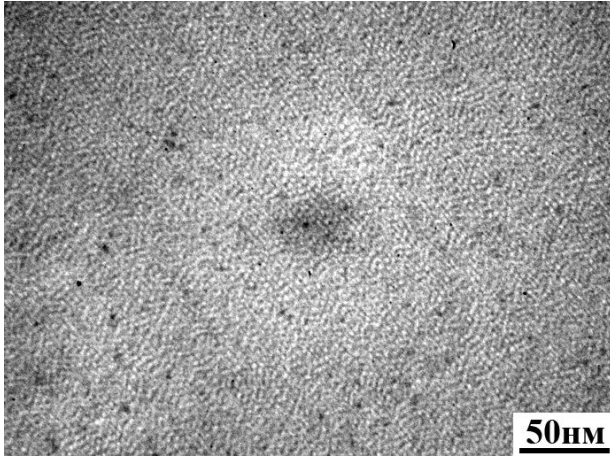
### СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА МОРФОЛОГІЯ РІВНОМІРНИХ МАСИВІВ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ Ni, Co

#### 3.1. Рівномірні масиви наночастинок Ni та формування структур типу [Cu/т. р. (Ni, Cu) + НЧ Ni]/П [137, 149, 154–157]

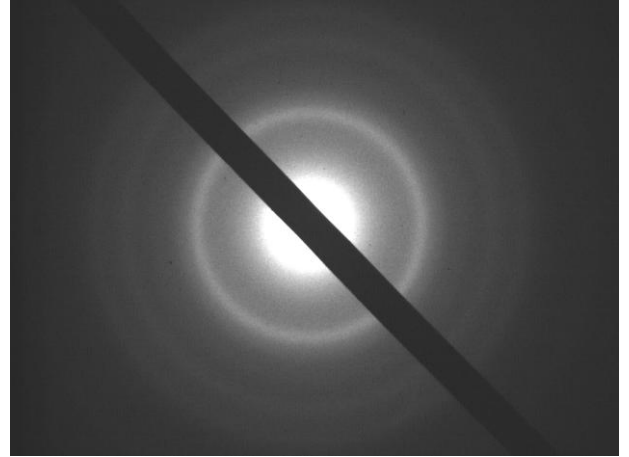
Методика приготування тонких поліімідних плівок-підкладок була детально описана у розділі 2. Проведені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії дослідження структури свіжосконденсованих на підкладки тонких плівок Ni з ефективною товщиною 1,5–3,5 нм показали, що зразки мали ультрадисперсну ГКЦ-Ni структуру. Кільця від домішкових фаз, таких як оксиди чи нітриди, на електронограмах не спостерігалась. Типові мікроструктури та дифракційні картини для свіжосконденсованих плівок Ni на ПП-підкладках наведені на рис. 3.1. Результати розшифрування електронограм наведені у таблиці 3.1.

Для отримання масивів НЧ Ni проводилась термообробка зразків у вакуумі протягом 1 год. до різних температур відпалювання. Швидкість нагрівання складала 15 К/хв. Мікроструктура та електронограми від відпалених до різних  $T_e$  зразків наведені на рис. 3.2, 3.3. При зменшенні початкової ефективної товщини плівок Ni відбувається перехід від суцільної плівки до острівцевих структур та, згодом, до масивів НЧ. Очевидно, що для дифузійного розпаду плівок із більшою товщиною Ni необхідно збільшення часу або температури відпалювання [100].

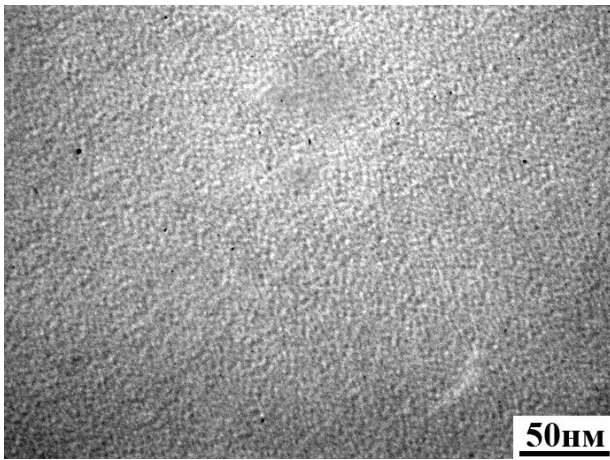
Знімки мікроструктури свідчать про те, що при температурі відпалювання  $T_e = 720$  К відбулося диспергування плівки нікелю з початковою ефективною товщиною 1,5 нм та утворення масиву наночастинок. Зразки з більшою початковою ефективною товщиною зберігають суцільну структуру. Збільшення температури відпалювання до  $T_e = 800$  К призвело до диспергування плівки з початковою ефективною товщиною 2,5 нм і утворення острівцевих структур.



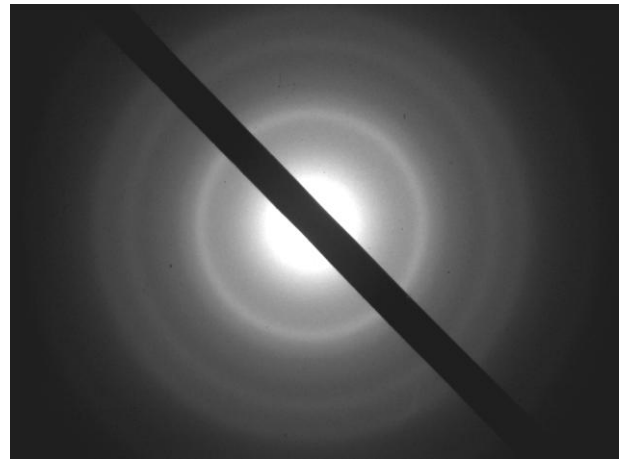
а



б



в



г

Рис. 3.1. Мікроструктури (а, в) та відповідні їм дифракційні картини (б, г) віж свіжосконденсованих плівок Ni з ефективною товщиною 2 (а) та 3 н

## Результати розшифрування електронограм від плівок ГЦК-Ni на поліімідних підкладках

№ п/п	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання, К	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	1,5	300	С	0,204	111	0,353
			д. сл	0,176	200	0,352
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,353$ нм						
2	2,5	300	С	0,204	111	0,353
			д. сл	0,176	200	0,352
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,353$ нм						
3	3,0	300	С	0,203	111	0,352
			д. сл	0,177	200	0,354
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,106	311	0,352
$\bar{a} = 0,353$ нм						
4	3,5	300	С	0,203	111	0,352
			д. сл	0,177	200	0,354
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,106	311	0,352
$\bar{a} = 0,353$ нм, С – сильна, сер – середня, сл – слабка д. сл – дуже слабка						
$a_0$ (ГЦК-Ni) = 0,352 нм [158]						



Продовження таблиці 3.1.

№ п/п	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання $T_0$ , К	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	1,5	720	С	0,203	111	0,352
			сл	0,175	200	0,350
			сл	0,124	220	0,351
			сл	0,106	311	0,352
$\bar{a} = 0,351$ нм						
2	2,5	720	С	0,204	111	0,353
			сл	0,176	200	0,352
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,353$ нм						
3	3,0	720	С	0,203	111	0,352
			сер	0,177	200	0,354
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,106	311	0,352
$\bar{a} = 0,353$ нм						
4	3,5	720	С	0,203	111	0,352
			сер	0,177	200	0,354
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,106	311	0,352
$\bar{a} = 0,353$ нм						
$a_0$ (ГЦК-Ni) = 0,352 нм [158]						

Продовження таблиці 3.1.

№ п/п	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання, К	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	1,5	800	С	0,203	111	0,352
			сер	0,175	200	0,350
			сл	0,124	220	0,351
			сл	0,106	311	0,352
			$\bar{a} = 0,351$ нм			
2	2,5	800	С	0,203	111	0,352
			сер	0,175	200	0,350
			сл	0,124	220	0,351
			сл	0,106	311	0,352
			$\bar{a} = 0,351$ нм			
3	3,0	800	С	0,203	111	0,352
			сер	0,175	200	0,350
			сл	0,124	220	0,351
			сл	0,106	311	0,352
			$\bar{a} = 0,351$ нм			
4	3,5	800	С	0,203	111	0,352
			сер	0,176	200	0,352
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,106	311	0,352
			$\bar{a} = 0,352$ нм			
$a_0$ (ГЦК-Ni) = 0,352 нм [158]						

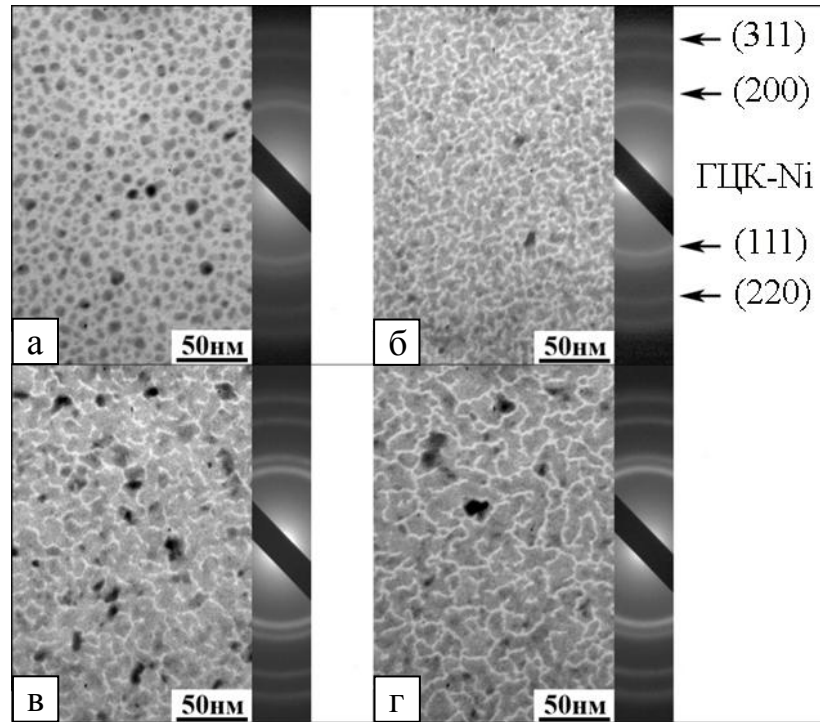


Рис. 3.2. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від плівок Ni/III з початковою ефективною товщиною Ni 1,5 нм (а), 2,5 нм (б), 3,0 нм (в) та 3,5 нм (г) після відпалювання до  $T_g = 720$  К

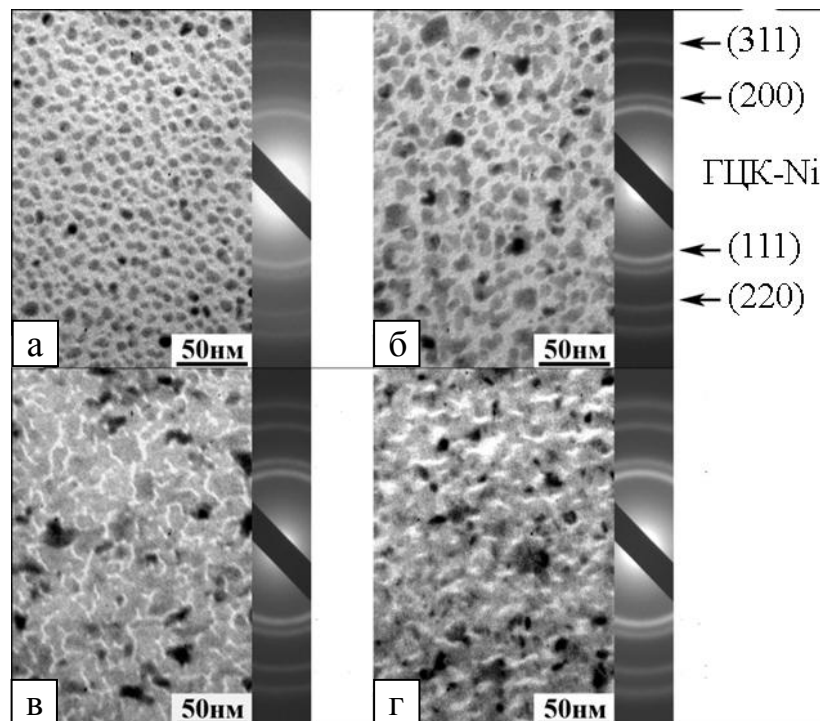


Рис. 3.3. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від плівок Ni/III з початковою ефективною товщиною Ni 1,5 нм (а), 2,5 нм (б), 3,0 нм (в) та 3,5 нм (г) після відпалювання до  $T_g = 800$  К

Результати розшифрування електроннограм показали, що всі зразки мають ГЦК- $\text{Ni}$  фазу, дифракційні кільця від домішкових фаз не спостерігаються.

За допомогою власно розробленого програмного забезпечення [151] був проведений аналіз структури отриманих масивів металевих наночастинок, побудовані за гістограми розподілу НЧ за розміром (які наведені на рис. 3.4) та розраховані такі структурні характеристики, як середній  $r_{\text{сеп}}$ , мінімальний  $r_{\text{мін}}$ , максимальний  $r_{\text{макс}}$  та найбільш імовірний  $r_n$  ефективні радіуси частинок.

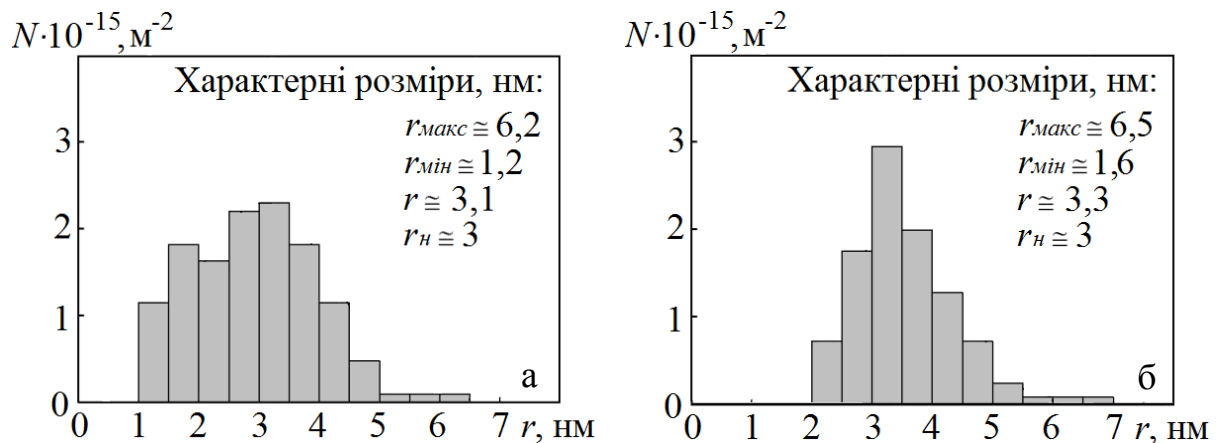


Рис. 3.4. Гістограми розподілу НЧ  $\text{Ni}$  за розміром, отриманих відпалюванням плівок  $\text{Ni}$  з початковою ефективною товщиною 1,5 нм до  $T_e = 720 \text{ K}$  (а) та  $800 \text{ K}$  (б).

Розрахований коефіцієнт заповнення для наведених на рис. 3.4 а та рис. 3.4 б масивів НЧ складають 38,5 % та 32,1 % відповідно. Проаналізувавши експериментальні дані можна зробити висновок, що збільшення температури відпалювання призводить до звуження гістограми розподілу за розміром із незначною зміною розмірів НЧ у більший бік. Це пояснюється коалесценцією менших за розмір частинок і переходом до вигіднішої з енергетичної точки зору форми.

Як було зазначено у роботі [149] плівкові сплави ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ) привертають до себе увагу з точки зору деяких особливостей їх магнітних властивостей таких, як сильна перпендикулярна анізотропія, обмінна взаємодія, мікрохвильовий гігантський магнітоопір та ін. Перш за все, великий інтерес до гранульованих сплавів, у яких магнітні гранули розташовані у немагнітній матриці, викликаний спостереженням у таких структурах явища ГМО. Для того, щоб

вивчити фазоутворення у структурах [плівка Cu + масиви НЧ Ni]/П, отримані у результаті відпалювання до  $T_e = 800$  К плівки Ni з початковою ефективною товщиною 1,5-3,5 нм були використані в єдиному циклі, як підкладки для наступного осадження плівки Cu. Ефективна товщина сконденсованого шару Cu склала 5,5 нм.

Згідно з діаграмою фазових станів Cu та Ni на всьому проміжку концентрації компонент можуть утворювати твердий розчин [159], параметр решітки якого змінюється, в залежності від концентрації компонент, відповідно до правила Вегарда (рис. 3.5).

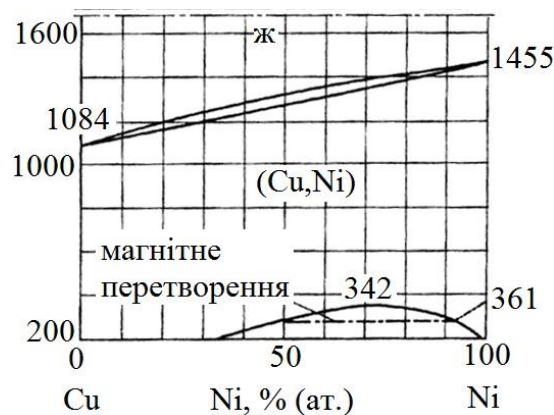


Рис. 3.5. Діаграма фазового стану системи (Ni, Cu) [159]

Дане твердження експериментально підтвержене у роботах різних авторів [149, 160–168], хоча використання різних методик та умов отримання розчинів дає різне узгодження з вище вказаним правилом.

На рис. 3.6 наведена залежність параметру кристалічної решітки твердого розчину (Ni, Cu) від загальної концентрації атомів Ni. На графіку показані отримані експериментальні результати, дані з літературних джерел та залежність у відповідності із правилом Вегарда для масивного матеріалу. Як можна бачити, експериментальні результати задовільно корелюють з іншими літературними джерелами. Значення параметру решітки  $a$  т. р. (Ni, Cu) з різних літературних джерел досить точно співпадають з величиною для масивного матеріалу. Поряд з цим помітно, що деякі дані суттєво відхиляються від правила Вегарда, хоча і помітна загальна тенденція зміни параметру решітки т. р. у відповідності до нього. Пояснити це, у цілому, можна умовами та

методом отримання плівок (відмітимо також, що не всі автори наводять в своїх роботах пояснення цього факту). Так автори [161] припускають, що збільшені значення параметру кристалічної решітки т. р. можуть бути спричинені проникненням в неї атомів газів залишкової атмосфери, а також макронапруженнями, викликаними утворившимся оксидом  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В [162] плівки отримувались анодуванням і значне відхилення від правила Vegarda пояснюється авторами великими макронапруженнями у кристалах малих розмірів. Тверді розчини в [164] отримувались механічним спіканням компонентів. Цей метод характеризується великою кількістю дефектів, які утворюються у кристалах утворюваної речовини, що, в свою чергу, також викликає в них великі макронапруження.

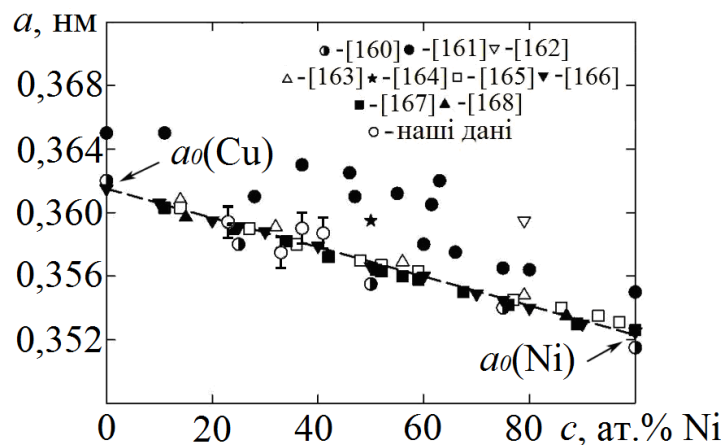


Рис. 3.6. Залежність параметру кристалічної решітки твердого розчину (Ni, Cu) від загальної концентрації атомів Ni [149,160-168]

Результати мікроскопічних досліджень отриманих т. р. (Ni, Cu)/ПІ зображені на рис. 3.7. Зразки мають чітко виражену лабіринтоподібну мікроструктуру та ГЦК кристалічну решітку. Також присутня незначна кількість ГЦК- $\text{Cu}_2\text{O}$  з параметром кристалічної решітки 0,423–0,426 нм. Розраховані за електронограмами міжплощинні відстані та значення параметра решітки  $a$  для т. р. (Ni, Cu) зведені в таблиці 3.2. Слід також відмітити, що всі розрахунки міжплощинних відстаней та параметрів кристалічної решітки проводились з точністю до четвертого знаку після коми (величина в нм), однак розділююча здатність знімальної камери приладу ПЕМ-125К дозволяє отримати гарантовану точність лише до третього.

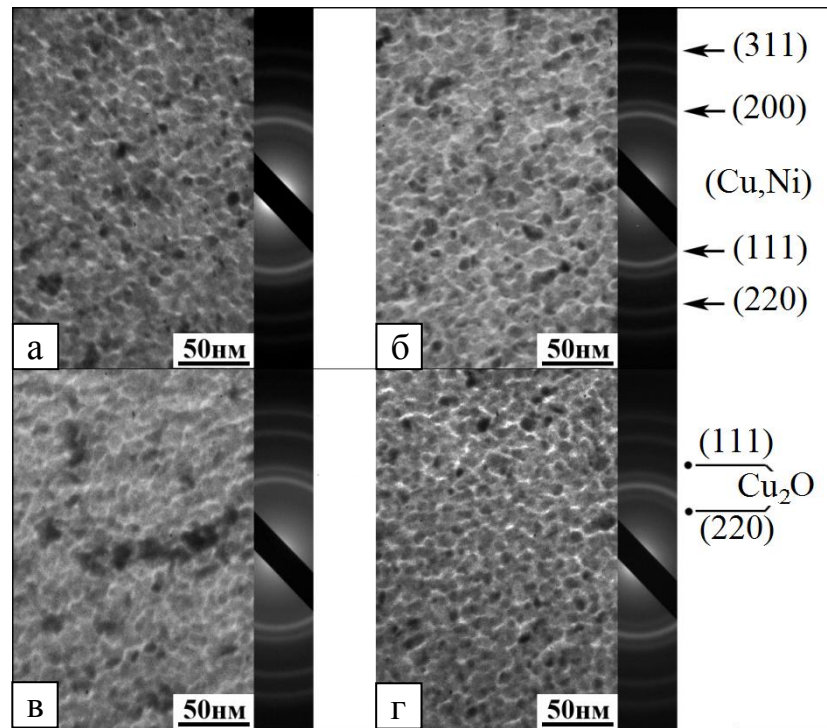


Рис. 3.7. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від твердих розчинів (Ni, Cu). Загальна атомна концентрація с, ат. % Ni: а – 23; б – 33; в – 37; г – 59

Таблиця 3.2.

## Результати розшифрування електронограм від ГЦК-т. р. (Ni, Cu) на поліімідних підкладках

№ п/п	Концентрація атомів Ni у розчині, ат. %	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	23	С	0,207	111	0,359
		сер	0,181	200	0,362
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,108	311	0,358
$\bar{a} = 0,359$ нм					
2	33	С	0,206	111	0,357
		сер	0,180	200	0,36
		сл	0,126	220	0,356
		сл	0,108	311	0,358
$\bar{a} = 0,358$ нм					
3	37	С	0,207	111	0,359
		сер	0,181	200	0,362
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,108	311	0,358
$\bar{a} = 0,359$ нм					
4	41	С	0,207	111	0,359
		сер	0,181	200	0,362
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,108	311	0,358
$\bar{a} = 0,359$ нм, С – сильна, сер – середня, сл – слабка					
$a_0$ (ГЦК-Cu) = 0,362 нм, $a_0$ (ГЦК-Ni) = 0,352 нм [158]					



### 3.2. Рівномірні масиви наночастинок Co та формування структур типу [Cu/т. р. (Co, Cu) + НЧ Co]/П [138–142, 150, 173, 174]

Для отримання масивів НЧ кобальту методом диспергування тонкі металеві плівки осаджувались на поліїмідні підкладки методом термічного випаровування у вакуумі. Швидкість конденсації складала 0,2–0,4 нм/с, а відстань між підкладкою та випарником – 10 см. Відомо, що Co може мати ГЦП- або ГЦК-фазу. Проведені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії дослідження структурно-фазового стану зразків після конденсації показали, що плівки мали ультрадисперсну структуру ГЦП-Co. Типова мікроструктура та дифракційна картина від свіжосконденсованої плівки кобальту з ефективною товщиною 1,5 нм наведені на рис. 3.8 а, б.

При зменшенні товщини плівкового матеріалу або переході від плівки до острівцевої структури на процеси фазоутворення починають суттєво впливати розмірні ефекти. Здебільшого це пов'язано із збільшенням вкладу поверхневої енергії в загальну енергію системи та впливом межі поділу фаз. Все це приводить до можливого утворення в нанокристалічних структурах фаз, які не характерні (метастабільні) або взагалі не спостерігаються в масивному матеріалі. Загалом при переході до острівцевих структур та НЧ найбільш вірогідна поява фаз із щільним пакуванням, таких, як ГЦК- та ГЦП-решітки. Для них поверхнева енергія буде мінімальна.

Відомо існування Co в двох модифікаціях – низькотемпературній ГЦП- та високотемпературній ГЦК-фазі. В роботі [169] детально вивчено фазоутворення та фазові переходи у тонких шарах Co. Відмічено, що у свіжосконденсованих тонких плівках Co присутня ГЦП- та ГЦК-фази. Присутність кубічної фази пояснюється наявністю великої кількості дефектів пакування. Відпалювання плівок до  $T_s = 600\text{--}650\text{ K}$  приводить до поліморфного переходу ГЦП-Co  $\rightarrow$  ГЦК-Co.

Слід відмітити, що дослідження фазового складу свіжосконденсованих на поліїмідні підкладки тонких шарів Co з ефективною товщиною 1–5 нм за допомогою ПЕМ не виявило високотемпературної ГЦК-Co фази. При цьому можливе накладення кілець від ГЦК- та ГЦП-фази, а ультрадисперсна

структура зразків та розмитість кілець у великій мірі ускладнює виявлення кілець від (111) та (200) площин ГЦК-Со.

Для того, щоб дослідити кінетику процесу фазоутворення при диспергуванні тонкоплівкового Со зразки з ефективною товщиною 1,5 нм ізотермічно відпалювались протягом різних проміжків часу. Першою стадією є втрата суцільності та перехід від плівки до острівцевих структур. Як приклад на рис. 3.8 в, г наведені мікроструктура та дифракційна картина від плівки Со з початковою ефективною товщиною 1,5 нм, відпаленої протягом 30 хв ( $T_e = 1000$  К). Знімок свідчить про утворення металевих острівців з лінійними розмірами 5–40 нм на поліімідній підкладці. Така зміна мікроструктури стає причиною зменшення вкладу поверхневої енергії в загальну енергію системи. Відпалювання також призводить до зародження високотемпературної ГЦК-Со фази. Це підтверджується появою (111), (200), (220), (311) ГЦК-Со ліній на дифракційній картині.

При подальшому відпалюванні спостерігається часткова коалесценція та зміна форми острівців і утворення масиву НЧ Со. На рис. 3.8. д, є наведена мікроструктура та дифракційна картина від плівки Со, відпаленої до  $T_e = 1000$  К протягом 60 хв. Знімок показує, що відбулося остаточне формування масиву металевих наночастинок. При цьому відбувається повний перехід від ГЦП- до ГЦК-фази і лінії ГЦП-Со зникають з дифракційної картини.

Очевидно, що визначальними факторами, які будуть впливати (відповідно за допомогою яких можна впливати на) морфологію (середній розмір, розподіл за розміром) отримуваних масивів НЧ Со будуть початкова ефективна товщина плівок та режим термообробки. Можливість отримання НЧ Со із заданими розмірами є важливою, оскільки від цього в значній мірі залежать зокрема їх магнітні властивості. Так у роботі [122] наведена залежність коерцитивної сили від діаметру НЧ Со та Fe при температурі 76 К. Її значення змінюється на два порядки при зміні розміру частинок від 1 до 200 нм і досягає максимуму при розмірах 10–20 нм.

У результаті проведених досліджень був обраний оптимальний інтервал початкової ефективною товщини плівок Со 1,5–2 нм. Подальше збільшення товщини

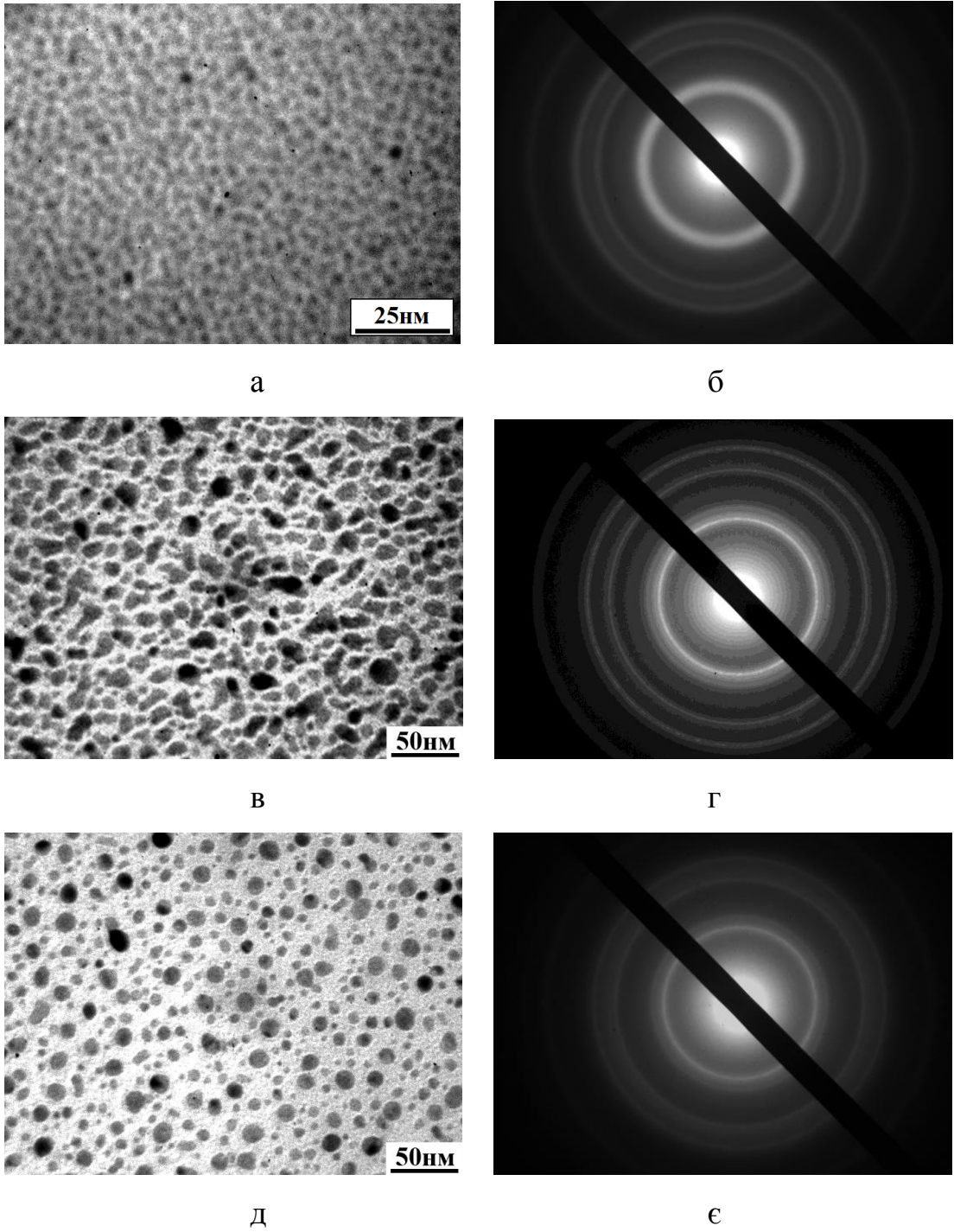


Рис. 3.8. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від плівки  $\text{Co}(1,5)$  після конденсації (а, б) та відпалювання до  $T_g = 1000$  К протягом 30 хв (в, в) та 60 хв (д, е)

потребує для отримання масивів НЧ (при обраному часі відпалювання 60 хв) підвищення температури відпалювання, що виявилось неможливим, оскільки руйнування поліімідних підкладок відбувалося вже при  $T_g \cong 1100$  К.

На рис. 3.9 наведені мікроструктури та дифракційні картини від масивів НЧ Со, отриманих відпалюванням плівок Со(1,5)/ПІ до  $T_g = 870\text{--}1030$  К. У результаті аналізу отриманих зображень були розраховані та побудовані гістограми розподілу НЧ за розміром та такі параметри, як середній  $r_{сер}$ , мінімальний  $r_{мін}$ , максимальний  $r_{макс}$  та найбільш імовірний  $r_n$  ефективні радіуси частинок в масиві. Гістограми розподілу та розрахункові характерні розміри наведені у табл. 3.3 та на рис. 3.10.

Розшифрування електронограм показало, що всі масиви НЧ мають з ГЦК-Со фазу. Результати розшифрування електронограм наведені у табл. 3.4. Узагальнюючий графіки залежності кількості та середнього ефективного радіусу частинок від температури відпалювання наведені на рис. 3.10 ж, з. Підсумовуючи отримані експериментальні дані можна зробити висновок, що при збільшенні температури відпалювання та сталому часі відпалювання 60 хв спостерігається збільшення середнього ефективного радіусу НЧ, зменшення кількості НЧ та зміщення діаграми їх розподілу за розміром у бік збільшення.

Така зміна структурних характеристик масивів НЧ характерна для оствальдівського дозрівання (переконденсації). Згідно теорії, започаткованої Оствальдом [170], коли процес нуклеації закінчений (в нашому випадку це відповідає розпаду плівки на острівці) – збільшення розмірів великих частинок відбувається за рахунок переносу речовини з малих. Цей процес відрізняється від коалесценції тим, що відбувається поатомне перенесення речовини (за рахунок повторного випарування або дифузії атомів по поверхні підкладки) замість переміщення самих частинок (або кластерів) по підкладці та їх злипання. Якщо радіус НЧ менший за деякий критичний, її розміри будуть зменшуватись. Це поступово призведе до «розчинення» достатньо малих частинок.

Методика формування масивів НЧ Со також була апробована з використанням аморфних вуглецевих підкладок. На вуглецеві та ПІ підкладки в єдиному циклі був сконденсований шар Со з ефективною товщиною

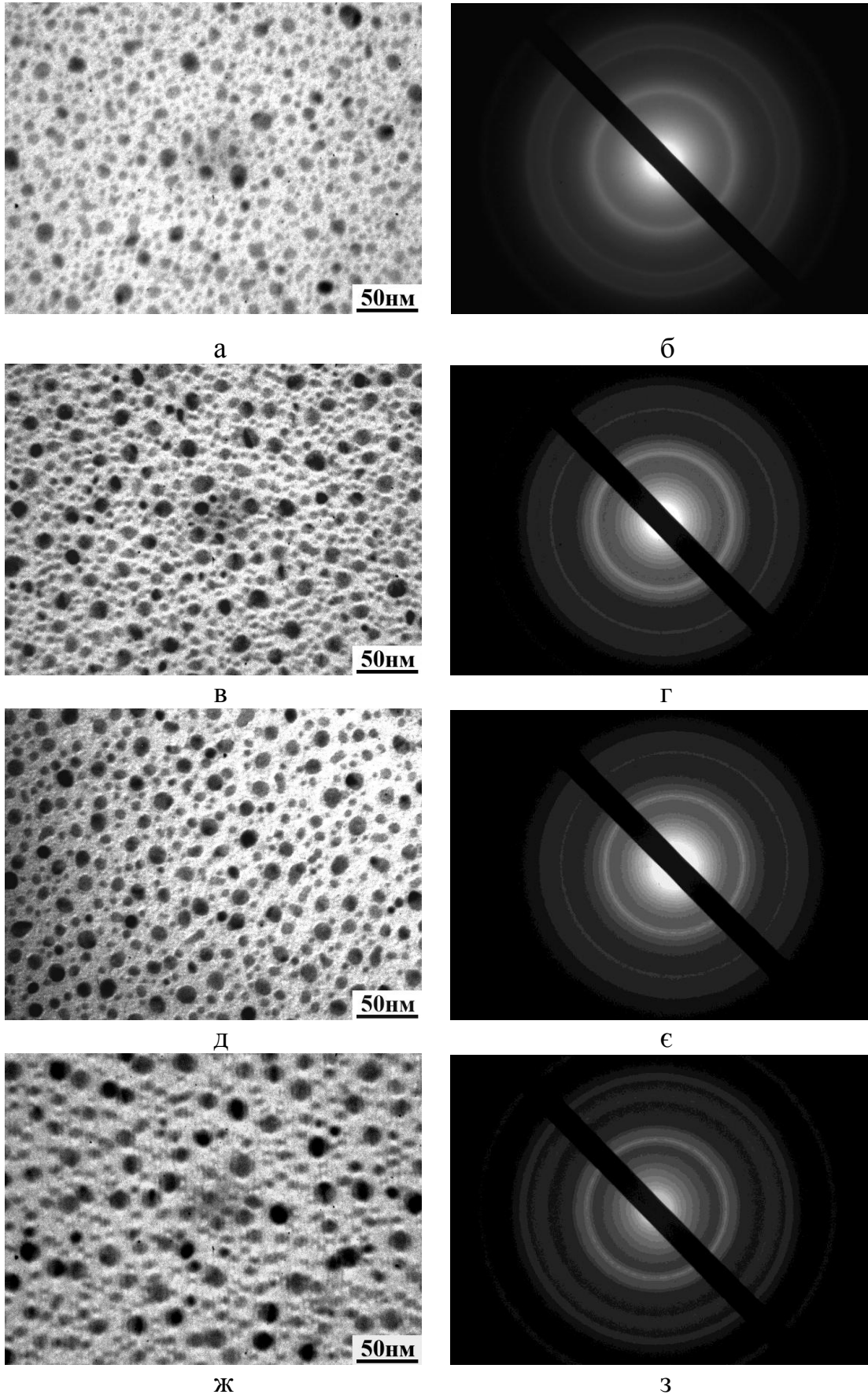


Рис. 3.9. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від масивів НЧ Со, отриманих відпалюванням плівок Со(1,5) до  $T_{\text{e}} = 870$  (а, б), 920 (в, г), 990 (д, е) та 1030 К (ж, з) протягом 60 хв

Таблиця 3.3.

**Характерні розміри наночастинок Co в масиві**

Початкова ефективна товщина шару Co, нм	Температура відпалювання, К	Максимальний радіус, нм	Мінімальний радіус, нм	Середній радіус, нм	Найбільш імовірний радіус, нм
1,5	870	8,1	1,6	4,4	2,5
1,5	890	8,2	2,0	4,5	3,5
1,5	910	9,4	2,3	5,3	4,0
1,5	990	9,5	2,5	5,7	4,4
1,5	1000	10,0	2,6	6,1	4,7
1,5	1030	10,5	2,8	6,5	5,0
1,9	970	10,0	2,1	5,7	3,5
2,1	910	9,4	2,0	5,6	4,5

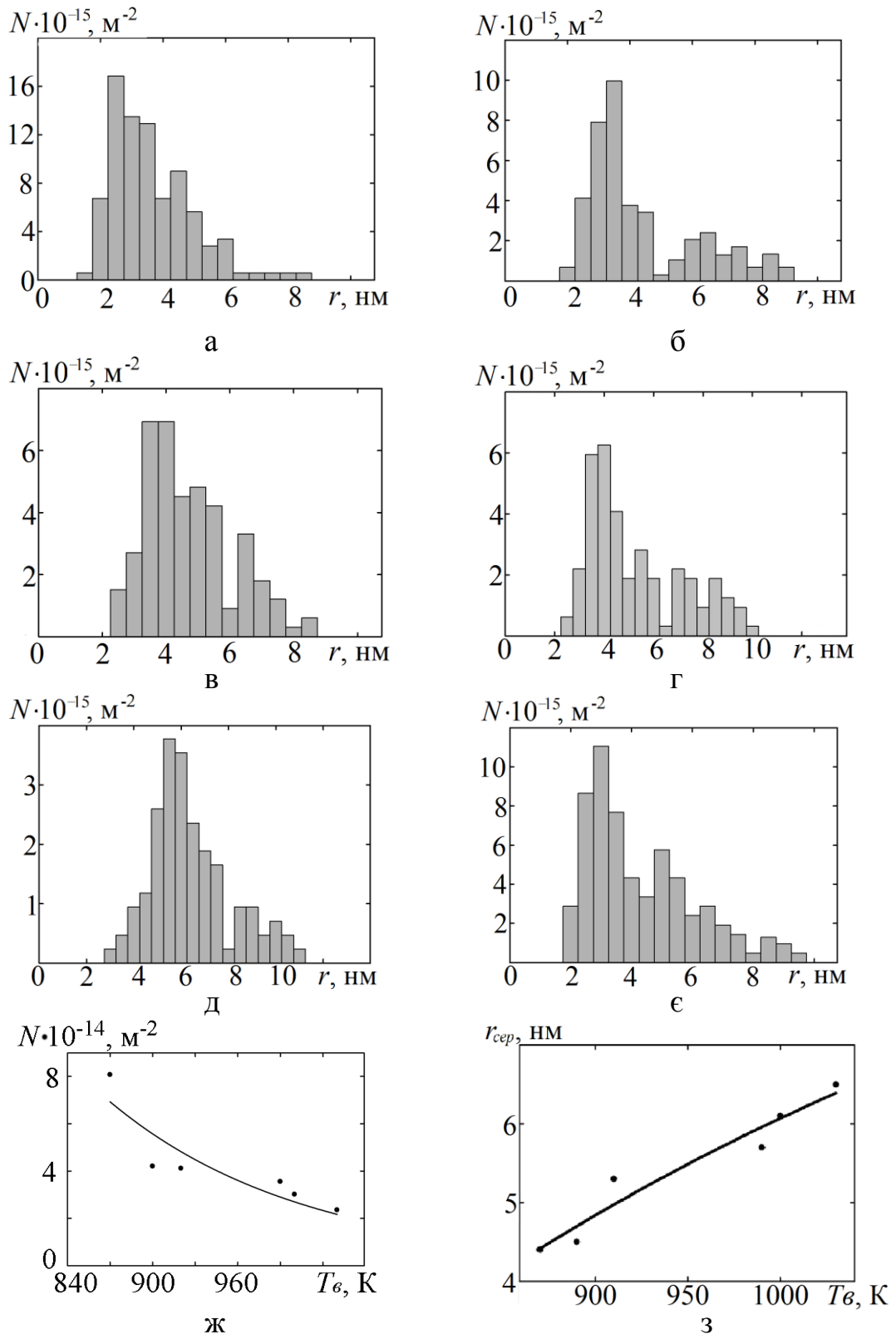


Рис. 3.10. Гістограми розподілу НЧ Со за розміром, отриманих відпалюванням плівок Со з початковою ефективною товщиною 1,5 (а–д) та 2 нм (е) до  $T_g = 870$  (а), 900 (б), 920 (в), 970 (г), 990 (в) та 1030 К (д). Графіки на позиціях (ж, з) ілюструють залежність кількості та середнього ефективного радіусу НЧ від температури відпалювання плівок Со з початковою ефективною товщиною 1,5 нм

1,5 нм. Проведені за допомогою ПЕМ дослідження не виявили відмінностей у структурно-фазовому стані свіжосконденсованих на ПІ- та С-підкладки плівок: всі зразки мали ультрадисперсну структуру та ГЦК-Со фазу.

Далі, в єдиному циклі була проведена термообробка зразків, температура відпалювання складала 1000 К, а швидкість нагрівання – 50 К/хв. На рис. 3.11 наведені мікроснімки структури та дифракційні картини від плівок Со на різних підкладках після відпалювання. Знімки свідчать про утворення масиву НЧ ГЦК-Со круглої форми на поліімідній підкладці, в той час як на вуглецевій утворились острівці ГЦК-Со довільної форми. Це може бути пояснено різницею у величині поверхневої енергії ПІ- та а-С-підкладки і, відповідно різницею у протіканні процесу диспергування.

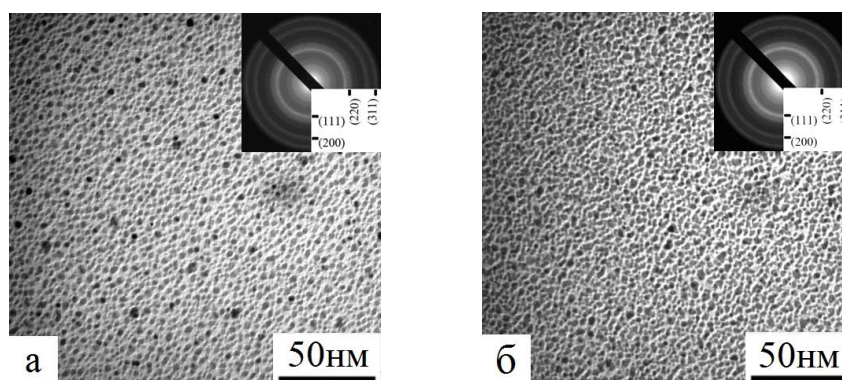


Рис. 3.11. Мікроструктур та відповідні дифракційні картини від плівок Со з початковою ефективною товщиною 1,5 нм на ПІ (а) та вуглецевій (б) підкладках після відпалювання до  $T_g = 1000$  К

При формуванні масивів НЧ Со на ПІ-підкладках швидкість нагрівання зразків складала 50 К/хв. При зменшенні швидкості до 10 К/хв в досліджуваних зразках спостерігалось формування неоднорідних структур (рис. 3.12). Для того, щоб пояснити це явище необхідно, перш за все, розглянути процес розпаду суцільної плівки на острівці.

Наведена на рис. 3.1 а та 3.8 а мікроструктура свіжосконденсованих плівок Ni і Со свідчить про ультрадисперсну структуру зразків. Розміри зерен складають 1–2 нм та 2–4 нм для Ni і Со відповідно. При нагріванні плівок на границях зерен починає утворюватись рідка фаза, що пов'язано із великим



розміру). Загальновідомим фактом є зменшення температури плавлення в плівкових матеріалів при зменшенні товщини плівки. Однак обраного інтервалу температури відпалювання зразків не достатнього для повного плавлення плівок Ni і Co. В нашому випадку відбувається дифузійний розпад плівок і починається цей процес саме на межах зерен. Оскільки зразки до відпалювання мають ультрадисперсну структуру, точки розпаду досить щільно і рівномірно розподілені на площі підкладки. При достатньо великій швидкості нагрівання рекристалізація плівок (а вона починається вже при  $T_g \cong 400$  K) не має суттєвого впливу на подальший розпад плівки. В цьому випадку формується масив НЧ із відносно вузьким розподілом за розміром та рівномірним розташуванням на підкладці. Самі частинки мають однорідну форму.

При зменшенні швидкості нагрівання в плівках ще до початку диспергування відбувається суттєва рекристалізація та утворюються відносно великі кристали. Це зменшує рівномірність розподілу речовини на площі підкладки, в результаті чого формуються неоднорідні структури. Слід також відмітити, що хоча для плівок Ni розглянутий ефект проявлявся в меншій мірі, із зменшенням швидкості нагрівання до  $\cong 5$  K/хв також спостерігалось зменшення рівномірності структури. Тож при відпалюванні тонких шарів Ni зразки нагрівались із швидкістю 15 K/хв.

Для того, щоб вивчити процес фазоутворення при формуванні системи плівка Cu/наночастинки Co/P на отримані після відпалювання плівок Co (початкова ефективна товщина плівки 1,5 нм; температура відпалювання  $T_g = 990$  K) масиви наночастинок осаджувались плівки Cu різної ефективної товщини. Це дозволило дослідити залежність параметру решітки зразків від ефективної концентрації компонент. Мікроструктури та електронोगрами від отриманих зразків наведені на рис. 3.13. Згідно діаграми фазового стану системи Co-Cu, наведеної на рис. 3.14 [159], в масивному матеріалі на основі цих компонент утворення твердого розчину не відбувається. Зовсім інша картина спостерігається при переході до плівкових структур. Детально фазоутворення в тонких плівках на основі Co і Cu, отриманих пошаровою конденсацією вивчене в роботі [171]. Зокрема показано, що в свіжосконденсованих

Таблиця 3.4.

## Результати розшифрування електронограм від масивів НЧ ГЦК-Co на поліїмідних підкладках

№ п/п	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання, К	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	1,5	870	С	0,205	111	0,355
			сер	0,178	200	0,356
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
2	1,5	890	С	0,205	111	0,355
			сер	0,177	200	0,354
			сл	0,126	220	0,356
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
3	1,5	910	С	0,205	111	0,355
			сер	0,178	200	0,356
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
4	1,5	990	С	0,205	111	0,355
			сер	0,178	200	0,356
			сл	0,126	220	0,356
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм, С – сильна, сер – середня, сл - слабка						
$a_0$ (ГЦК-Co) = 0,354 нм [158]						

Продовження таблиці 3.4.

№ п/п	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання, К	Інтенсивність лінії, у.о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
5	1,5	1000	С	0,205	111	0,355
			сер	0,178	200	0,356
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
6	1,5	1030	С	0,205	111	0,355
			сер	0,177	200	0,354
			сл	0,126	220	0,356
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
7	1,9	970	С	0,205	111	0,355
			сер	0,177	200	0,354
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
8	2,1	910	С	0,205	111	0,355
			сер	0,178	200	0,356
			сл	0,125	220	0,354
			сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,355$ нм						
$a_0$ (ГЦК-Со) = 0,354 нм [158]						

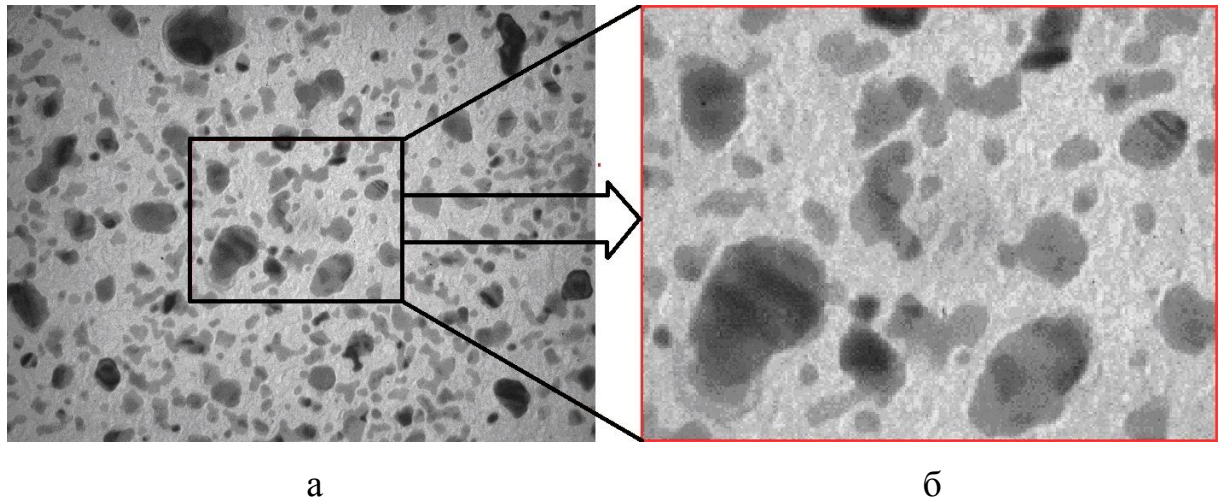


Рис. 3.12. Мікроструктура плівки Co з початковою ефективною товщиною 1,5 нм на ПІ підкладці після відпалювання до  $T_e = 1000$  К. Швидкість нагрівання складала 10 К/хв

двошарових плівках Cu/Co/ПІ при товщині кожного з шарів не більше 20 нм спостерігалось утворення неперервного ряду т. р. (Co, Cu) вже на стадії конденсації. Також в системі була присутня залишкова фаза  $\beta$ -Co. Відпалювання до  $T_e \cong 900$  К призводило до часткового розпаду т. р., про що свідчила поява ліній від ГЦК-Cu, ГЦП- та ГЦК-Co на електронограмах.

Результати електронографічних досліджень зразків після конденсації плівки Cu на масиви НЧ Co свідчать про зміну параметру кристалічної решітки при зміні загальної концентрації атомів Cu. Побудована за експериментальними даними залежність параметра к. р.  $a$  наведена на рис. 3.15, результати розшифровки електронограм наведені в табл. 3.5.

Характер зміни параметру решітки відповідає правилу Вегарда, що свідчить про утворення твердого розчину (Co, Cu) вже на стадії конденсації плівки Cu. Поряд з цим очевидне відхилення від цього правила (це також спостерігається і даних з літературних джерел), що не спостерігалось в системі Ni-Cu. В нашому випадку частково це можна пояснити тим, що лише частина атомів Cu при конденсації утворює т. р. з атомами Co, адже самі НЧ Co мають більший за НЧ Ni розмір (відстань між ними також більша). Не дивлячись на те, що на електронограмах (рис. 3.13) кільця від ГЦК-Cu та ГЦК-Co не спостерігаються, можлива присутність цих залишкових фаз в отриманих

структурах. Відсутність кілець від цих фаз на електронограмах пояснюється їх малою порівняно із ГЦК-т. р. (Co, Cu), інтенсивністю та близькими за величиною міжплощинними відстанями.

Додатково пояснити неспівпадіння експериментальних значень параметру решітки з теоретичними можна наступним. Очевидно, що відхилення від правила Vegarda має дещо нелінійний характер. Як зазначено у [172], в бінарних системах на основі Cu, Ag або Au та елементів підгруп В (в тому числі і Co) атомний об'єм в сплаві менший за об'єм, який визначається з прямої, яка з'єднує значення атомних об'ємів чистих компонентів. Подібне за формою відхилення спостерігається і на графіках зміни міжатомних відстаней у твердих розчинах. Відхилення може мати як від'ємний, так і додатний знак і спостерігається за умови, що радіус атомів розчиненої компоненти більший за радіус атомів розчинника. Оскільки в нашому випадку при конденсації атоми Cu дифундують в НЧ Co, а атомні радіуси Cu і Co складають 0,128 і 0,125 нм відповідно – вказана умова виконується.

Також у [172] наведені співвідношення для оцінки відхилення від правила Vegarda в твердих розчинах. Однак такі розрахунки нами не проводились, оскільки літературні дані про величину використовуваної у співвідношеннях стиснюваності для твердих матеріалів (і особливо металів) дуже обмежені і для Co, наразі, відсутні.

Як і у випадку з НЧ Ni, всі отримані після конденсації на масиви НЧ Co плівки Cu зразки мають досить сильно структуровану морфологію, про що свідчать наведені на рис. 3.13 а, в, д, ж ПЕМ-знімки мікроструктури. Структурованість плівок зменшується із збільшенням ефективної товщини плівки Cu.

### **3.3. Морфологія масивів НЧ на $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та $\text{Al}_2\text{O}_3$ -підкладках [173]**

Оскільки проведення досліджень магнітооптичних і оптичних властивостей масивів НЧ на мідних мікроскопічних сітках з поліімідною плівкою неможливе, у подальших дослідженнях використовували масивні підкладки

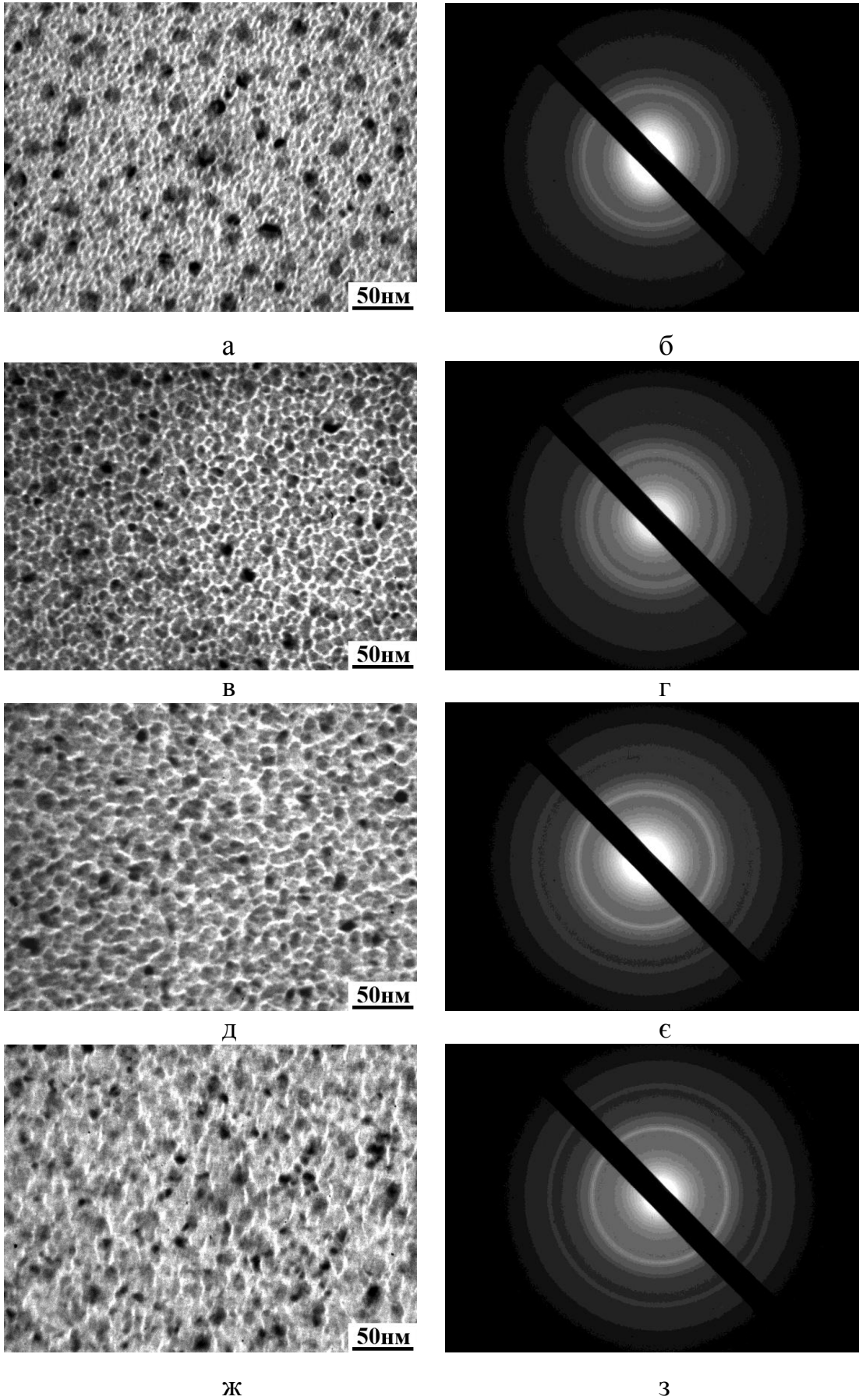


Рис. 3.13. Мікроструктури та відповідні їм дифракційні картини від твердих розчинів (Co, Cu). Ефективна атомна концентрація  $c$ , ат. % Co: а, б – 35; в, г – 25; д, е – 20; ж, з – 16

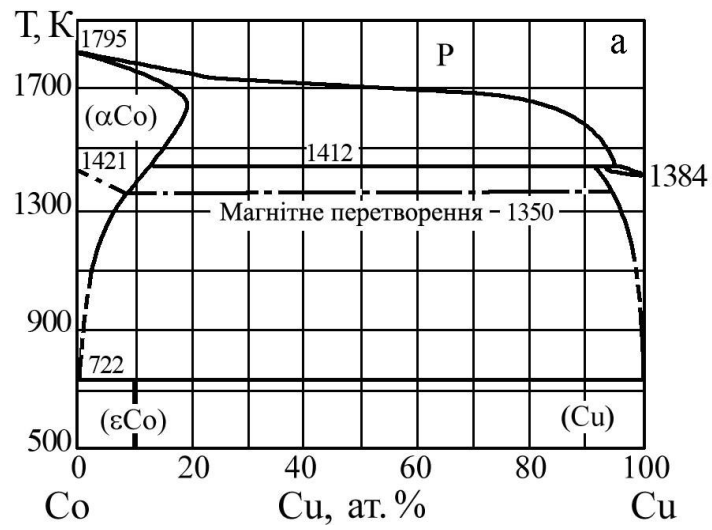


Рис. 3.14. Діаграма фазового стану системи (Co, Cu) [159]

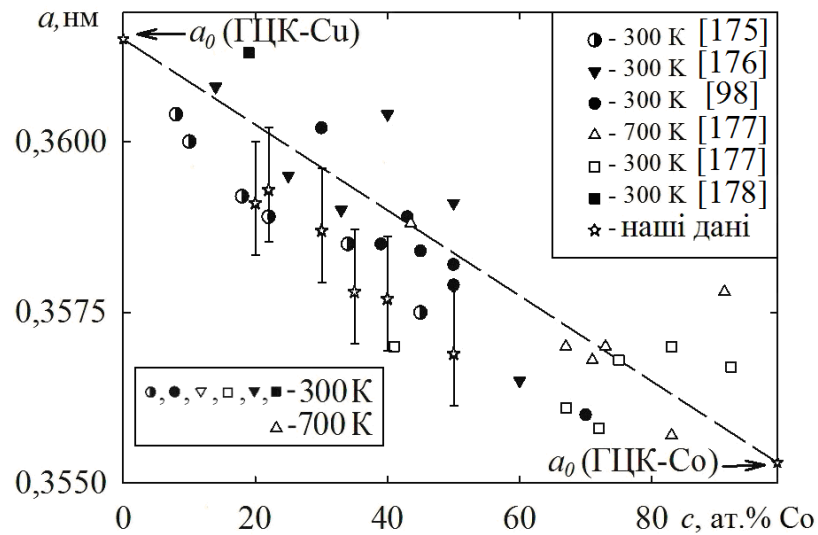


Рис. 3.15. Залежність параметру кристалічної решітки т. р. (Co, Cu) від загальної концентрації атомів Co. Пряма лінія відповідає правилу Вегарда [98, 150, 175–178]

Таблиця 3.5.

## Результати розшифрування електронограм від ГЦК-т. р. (Co, Cu) на поліїмідних підкладках

№ п/п	Концентрація атомів Co у розчині, ат. %	Інтенсивність лінії, у. о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
1	20	С	0,207	111	0,359
		сер	0,180	200	0,360
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,109	311	0,362
	$\bar{a} = 0,360$ нм				
2	22	С	0,207	111	0,359
		сер	0,180	200	0,360
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,109	311	0,362
	$\bar{a} = 0,360$ нм				
3	30	С	0,207	111	0,359
		сер	0,180	200	0,36
		сл	0,127	220	0,359
		сл	0,108	311	0,359
	$\bar{a} = 0,359$ нм				
4	35	С	0,206	111	0,357
		сер	0,179	200	0,358
		сл	0,126	220	0,356
		сл	0,108	311	0,358
	$\bar{a} = 0,357$ нм				
$a_0$ (ГЦК-Cu) = 0,362 нм, $a_0$ (ГЦК-Co) = 0,355 нм [158]					



Продовження таблиці 3.5.

№ п/п	Концентрація атомів Со у розчині, ат. %	Інтенсивність лінії, у. о.	$d_{hkl}$ , нм	$hkl$	$a_{hkl}$ , нм
5	40	С	0,206	111	0,357
		сер	0,179	200	0,358
		сл	0,126	220	0,356
		сл	0,108	311	0,358
$\bar{a} = 0,357$ нм					
6	50	С	0,206	111	0,357
		сер	0,178	200	0,356
		сл	0,126	220	0,356
		сл	0,107	311	0,355
$\bar{a} = 0,356$ нм					
$a_0$ (ГЦК-Сu) = 0,362 нм, $a_0$ (ГЦК-Со) = 0,355 нм [158]					

аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та монокристалічного  $\text{Si}$  з аморфного поверхневим шаром  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Проведені за допомогою атомно-силової мікроскопії дослідження морфології свіжосконденсованих тонких шарів  $\text{Co}$  та  $\text{Ni}$  показали суттєву різницю із морфологією зразків на поліімідних підкладках. На рис. 3.16 а–з наведені дво- та тривимірні АСМ-зображення рельєфу поверхні плівок  $\text{Ni}$  з різною початковою ефективною товщиною на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -підкладках.

Як свідчать отримані зображення морфологія свіжосконденсованих на підкладки  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  плівок  $\text{Ni}$  не відрізняється, однак, в деяких випадках, після термообробки спостерігається поява локальних дефектів поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що знижує однорідність морфології зразків. Як було показано раніше, після конденсації на поліімідні підкладки плівки  $\text{Ni}$  навіть при ефективній товщині 1,5 нм мають суцільну ультрадисперсну структуру. Отримані АСМ-зображення поверхні зразків показали, що при використанні  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -підкладок перехід до суцільної плівки відбувається при ефективній товщині  $\text{Ni}$  5–7 нм. Менше вказаної товщини плівки мають острівцеву структуру із поступовим зростанням розміру острівців.

Відпалювання зразків було проведено у надвисоковакуумній установці (тиск залишкових газів  $10^{-7}$  Па), швидкість нагрівання складала 100 К/хв, температура відпалювання  $T_e = 850$  К. АСМ-зображення поверхні зразків після термообробки наведені на рис. 3.17. Знімки свідчать про зміну морфології плівок  $\text{Ni}$  та формування нерівномірних масивів НЧ.

Слід відмітити, що морфологія зразків, які у свіжосконденсованому стані мали суцільну структуру, після відпалювання суттєво відрізняється від інших. Термообробка призвела до утворення великих острівців, деякі з них мають кристалічну огранку. Вплив початкової морфології плівок на процес термодиспергування був розглянутий раніше у розділі 1.

Для дослідження впливу умов та режиму відпалювання на морфологію отримуваних масивів НЧ зразки з різною ефективною товщиною шару  $\text{Ni}$  на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках також були відпалені у вакуумній установці ВУП-5М (тиск залишкових газів  $10^{-4}$  Па; швидкість нагрівання складала 50 К/хв.; температура відпалювання 990 К; час відпалювання – 60 хв).

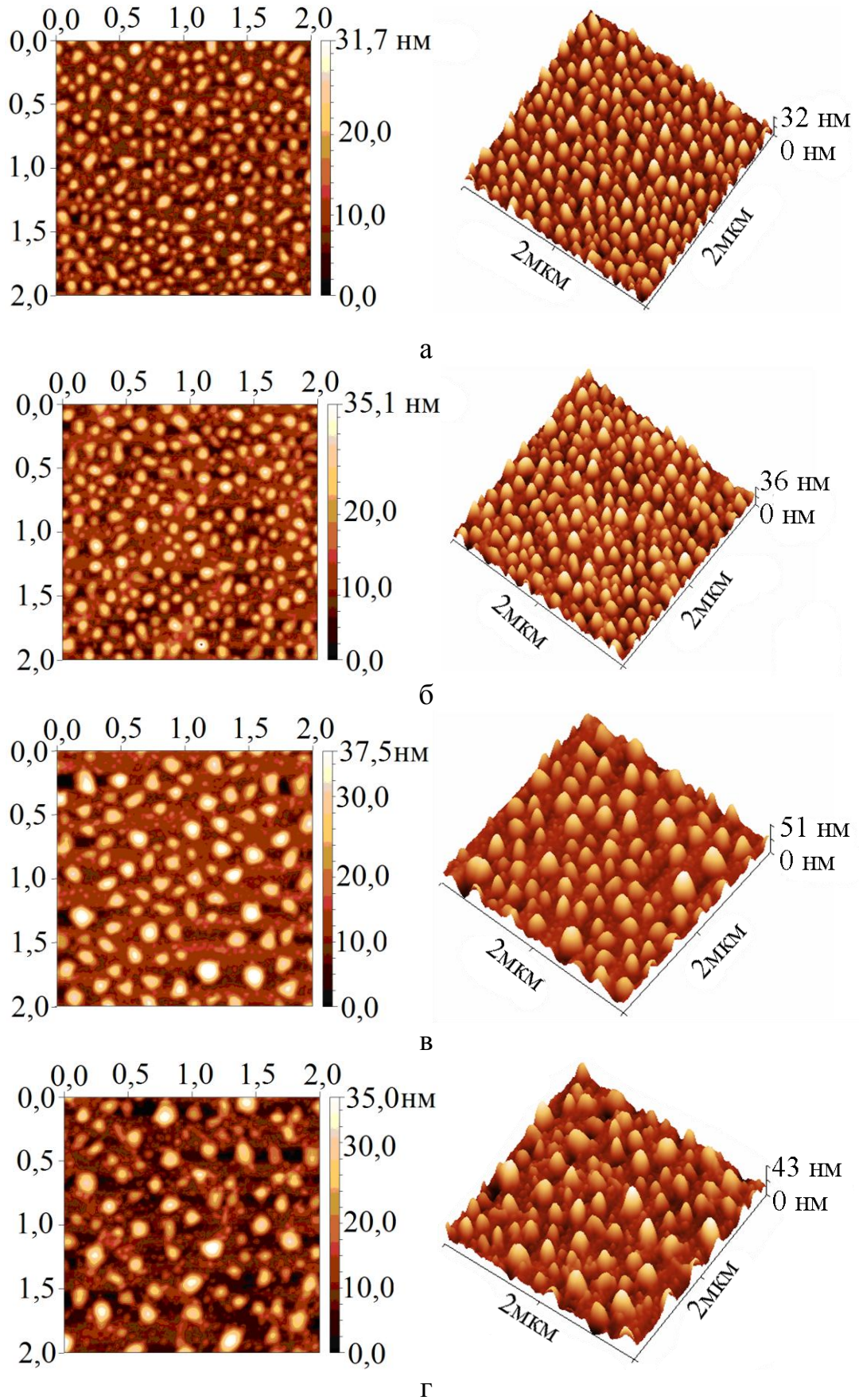
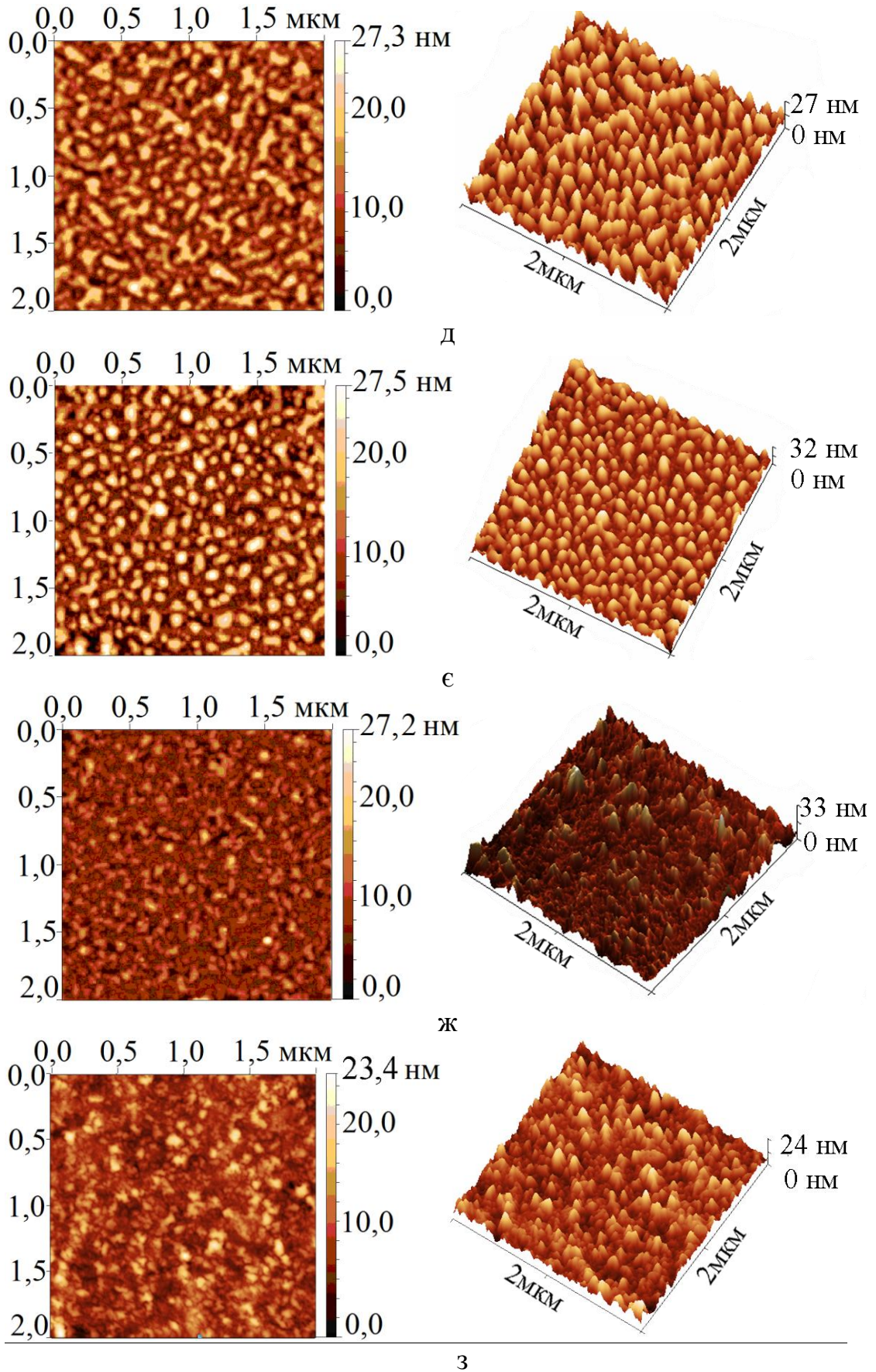


Рис. 3.16. Дво- та тривимірні АСМ-зображення структур: Ni(1,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а), Ni(1,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), Ni(2,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в), Ni(2,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г), Ni(3,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (д), Ni(3,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (е), Ni(7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (ж) та Ni(7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (з)



з

Рис. 3.16. Дво- та тривимірні АСМ-зображення структур: Ni(1,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а), Ni(1,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), Ni(2,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в), Ni(2,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г), Ni(3,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (д), Ni (3,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (е), Ni(7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (ж) та Ni(7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (з)

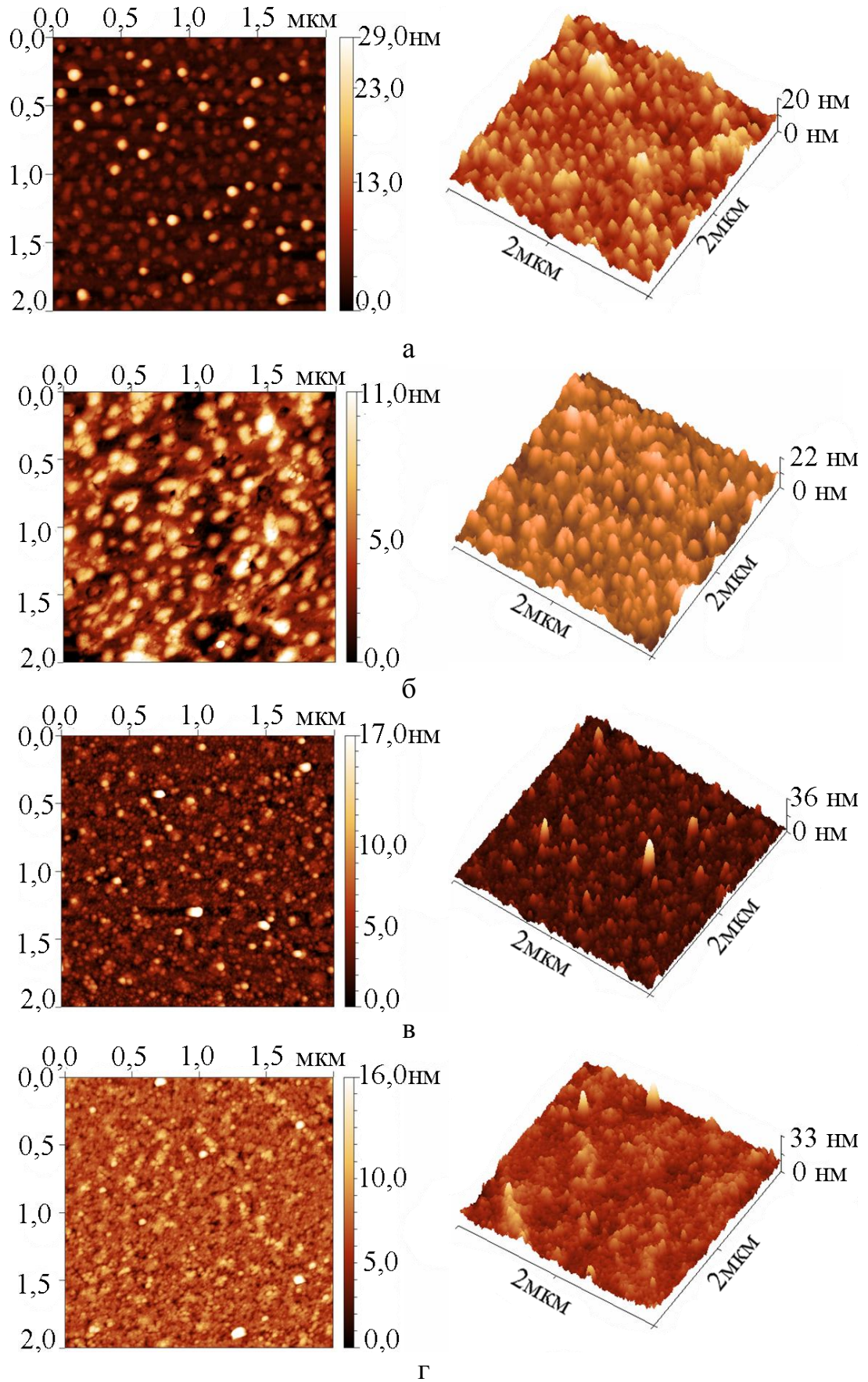


Рис. 3.17. Дво- та тривимірні АСМ-зображення відпалених до  $T_e = 850$  К структур: Ni(1,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а), Ni(1,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), Ni(2,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в), Ni(2,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г), Ni(3,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (д), Ni (3,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (е), Ni(7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (ж) та Ni (7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (з)

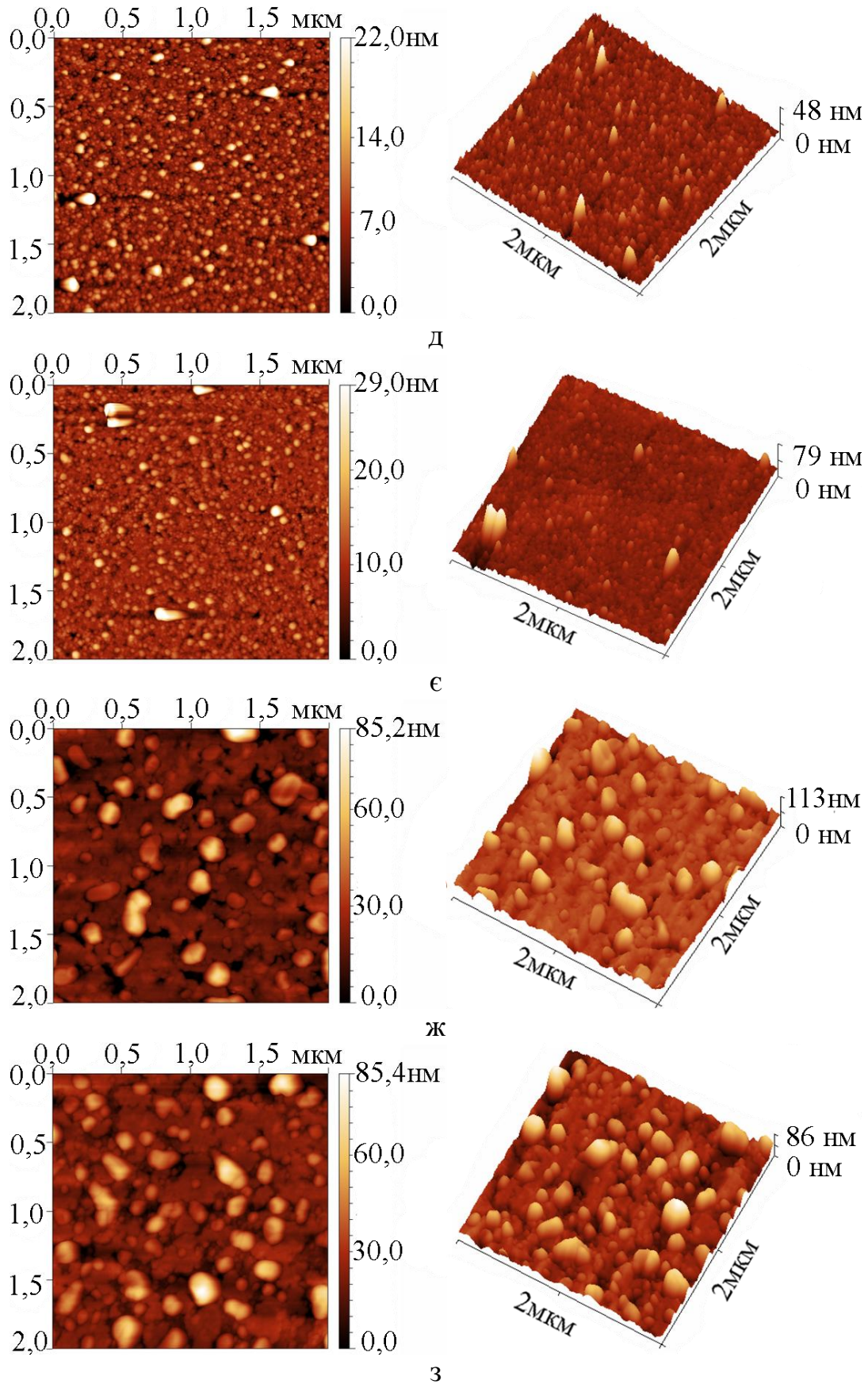


Рис. 3.17. Дво- та тривимірні АСМ-зображення відпалених до  $T_e = 990 \text{ K}$  структур: Ni(1,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а), Ni(1,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б), Ni(2,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в), Ni(2,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (г), Ni(3,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (д), Ni (3,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (е), Ni(7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (ж) та Ni (7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (з)

Наведені на рис. 3.18 АСМ-зображення поверхні зразків після відпалювання свідчать про утворення масивів НЧ. Слід відмітити рівномірніший розподіл НЧ на підкладках, НЧ мають більш вузький розподіл за розміром. Також спостерігаються відмінності у характері розподілу НЧ на підкладці. Збільшення початкової ефективної шару Ni призводить до зменшення відстані між НЧ в масиві. Розміри НЧ із збільшенням початкової ефективної товщини спочатку зменшуються, а потім збільшуються, що може бути пов'язано із різницею у протіканні процесу дифузії атомів по поверхні підкладки при термообробці. Це, в свою чергу, пов'язано із різницею у морфології плівок після конденсації (розміри острівців Ni, відстань між ними).

При дослідженні впливу термообробки на морфологію шарів Co були використані підкладки  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ . Проведені за допомогою атомно-силової мікроскопії дослідження морфології зразків показали суттєву різницю із випадком використання П-підкладок. Наведені на рис. 3.19 а–в АСМ-зображення свіжосконденсованих тонких шарів Co з різною ефективною товщиною свідчать про утворення острівцевих структур на стадії конденсації.

Проведене до  $T_e = 1100$  К відпалювання у надвисоковакуумній установці (швидкість нагрівання складала 50 К/хв) призвело до значної зміни морфології зразків. АСМ-зображення відпалених плівок (рис. 3.19 г–е) свідчать про формування масивів НЧ. Розміри частинок, як і передбачувалось, збільшуються із збільшенням початкової ефективної товщини шарів Co і складають 20–40 нм, 20–70 нм та 25–150 нм для зразків з початковою ефективною товщиною Co 1,5 нм, 2,5 нм та 3,5 нм відповідно. Повторне відпалювання зразків з початковою ефективною товщиною 1,5 нм та 2,5 нм до  $T_e = 1200$  К (рис. 3.19 ж, з) призвело до збільшення розмірів НЧ до 25–50 нм та 30–80 нм відповідно. Для зразка з початковою ефективною товщиною плівки 3,5 нм (рис. 3.19 і) відбулося деяке зменшення розмірів НЧ до 30–110 нм. Збільшення частинок може бути пояснене їх коалесценцією, в той час як зменшення, скоріш за все, пов'язане із збільшенням висоти НЧ.

На прикладі тонких шарів Ni вище був показаний значний вплив режиму відпалювання на морфологію отримуваних масивів НЧ. Тонкі шари Co також

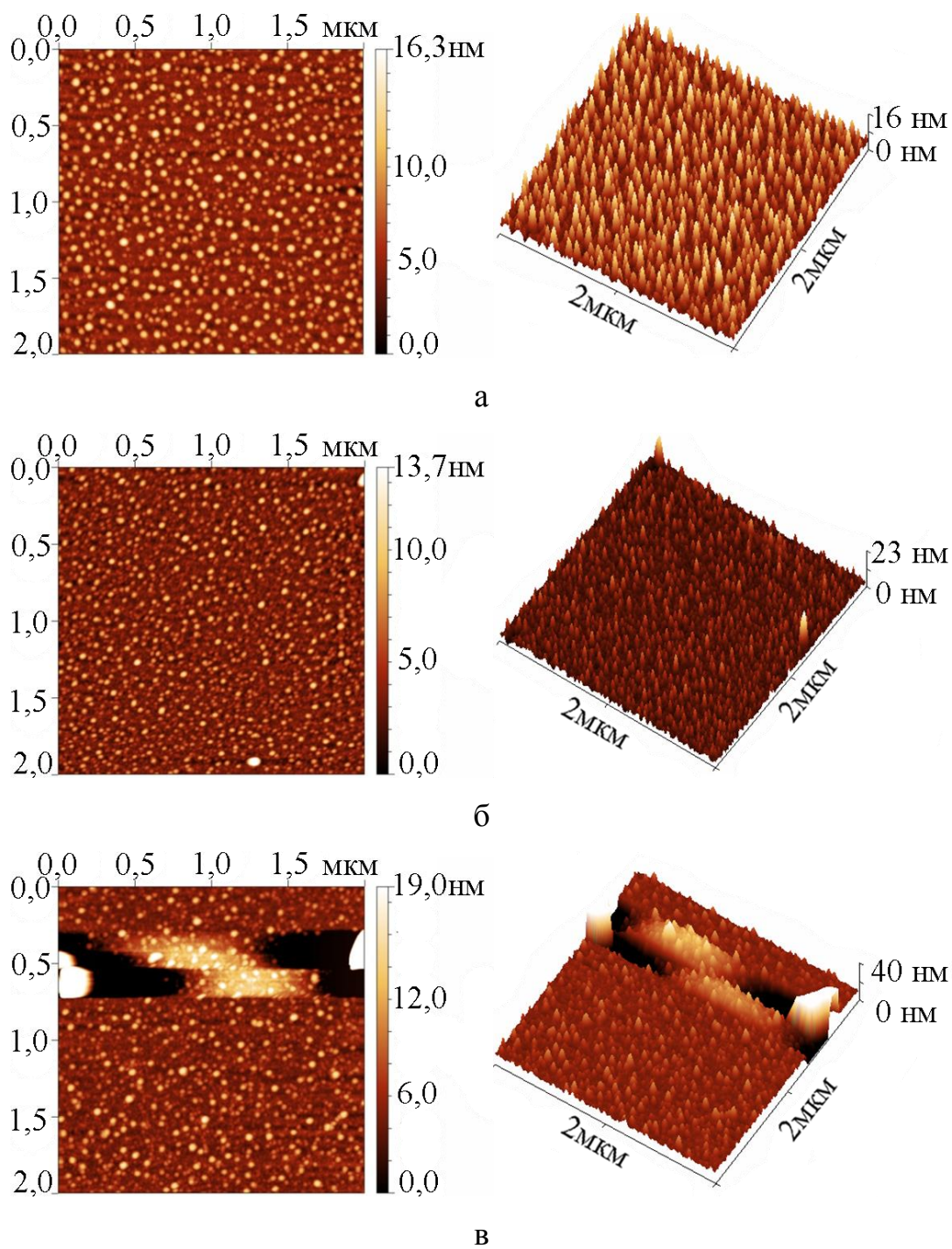


Рис. 3.18. Дво- та тривимірні АСМ-зображення відпалених до  $T_e = 990$  К структур: Ni(1,8)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а), Ni(2,7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (б) та Ni(3,7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в)



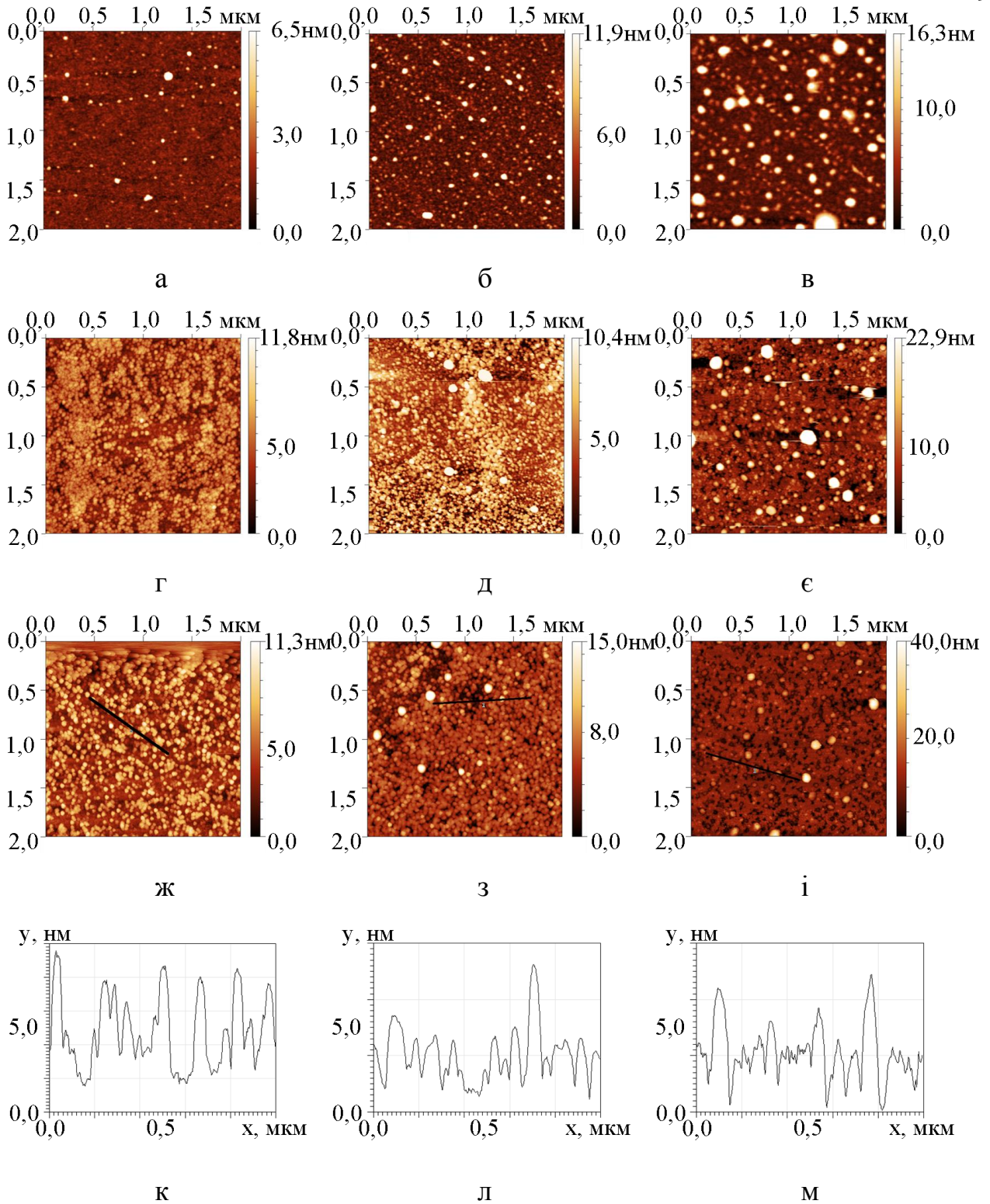


Рис. 3.19. АСМ-зображення масивів НЧ Со з початковою ефективною товщиною 1,5 (а, г, ж), 2,5 (б, д, з) та 3,5 (в, е, і) нм підкладці  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  до (а–в) та після відпалювання до  $T_g = 1100$  К (г–е) та 1200 К (ж–і). Графіки (к–м) відповідають зображенням на позиціях (ж–і) і показують рельєф поверхні зразків

були відпалені у вакуумній установці ВУП-5М (тиск залишкових газів  $10^{-4}$  Па) із швидкістю нагрівання 100 К/хв. Температура відпалювання складала 1050 К. На рис. 3.20 наведені АСМ-зображення термооброблених зразків. Відпалювання плівки Со з початковою ефективною товщиною 1,6 нм призвело до утворення рівномірного масиву НЧ круглої форми з рівномірним розподілом на підкладці та відносно вузьким розподілом за розмірами. При збільшенні товщини Со утворились масиви частинок із значно більшими розмірами, довільної форми та нерівномірним розподілом за розмірами. Можна зробити висновок, що значне підвищення швидкості нагрівання зразків в процесі термообробки негативно впливає на морфологію масивів утворюваних НЧ.

Наведені на рис. 3.19 к–м профілі показують рельєф зразків. Графіки свідчать про суттєву різницю між горизонтальними та вертикальними розмірами частинок. Цей факт по-перше пояснюється впливом ефекту «конволюції», тобто збільшення горизонтальних розмірів частинок, порівняно із реальними, за рахунок скінченних розмірів вістря скандувальної голки АСМ. Авторами роботи [179] при вивченні об'єктів заздалегідь відомих розмірів та форми був показаний суттєвий вплив конволюції на значення вимірюваних горизонтальних розмірів (у випадку, коли радіус вістря голки зонду стає співрозмірним із лінійними розмірами досліджуваних об'єктів). На рис. 3.21 наведений графік, що відображає отриманий за допомогою АСМ рельєф окремих НЧ різного розміру. Як видно з наведених на графіку профілів, виміряні рельєфи поверхні частинок мають два піки (позначені червоними та чорними стрілками). Це свідчить про недосконалість вістря голки АСМ та присутність двох «вістрь», відстань між якими складає  $\cong 18$  нм. Відстань між піками на кривих зменшується при збільшенні розміру НЧ. Відповідно можна зробити висновок, що вплив конволюції збільшується із зменшенням розміру досліджуваних об'єктів.

Другим фактором, що також частково може пояснити велику розбіжність вертикальних та горизонтальних розмірів частинок є сама їх форма. Так у роботі [118] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії вивчалась морфологія та фазовий склад масивів НЧ Со, отриманих методом диспергування

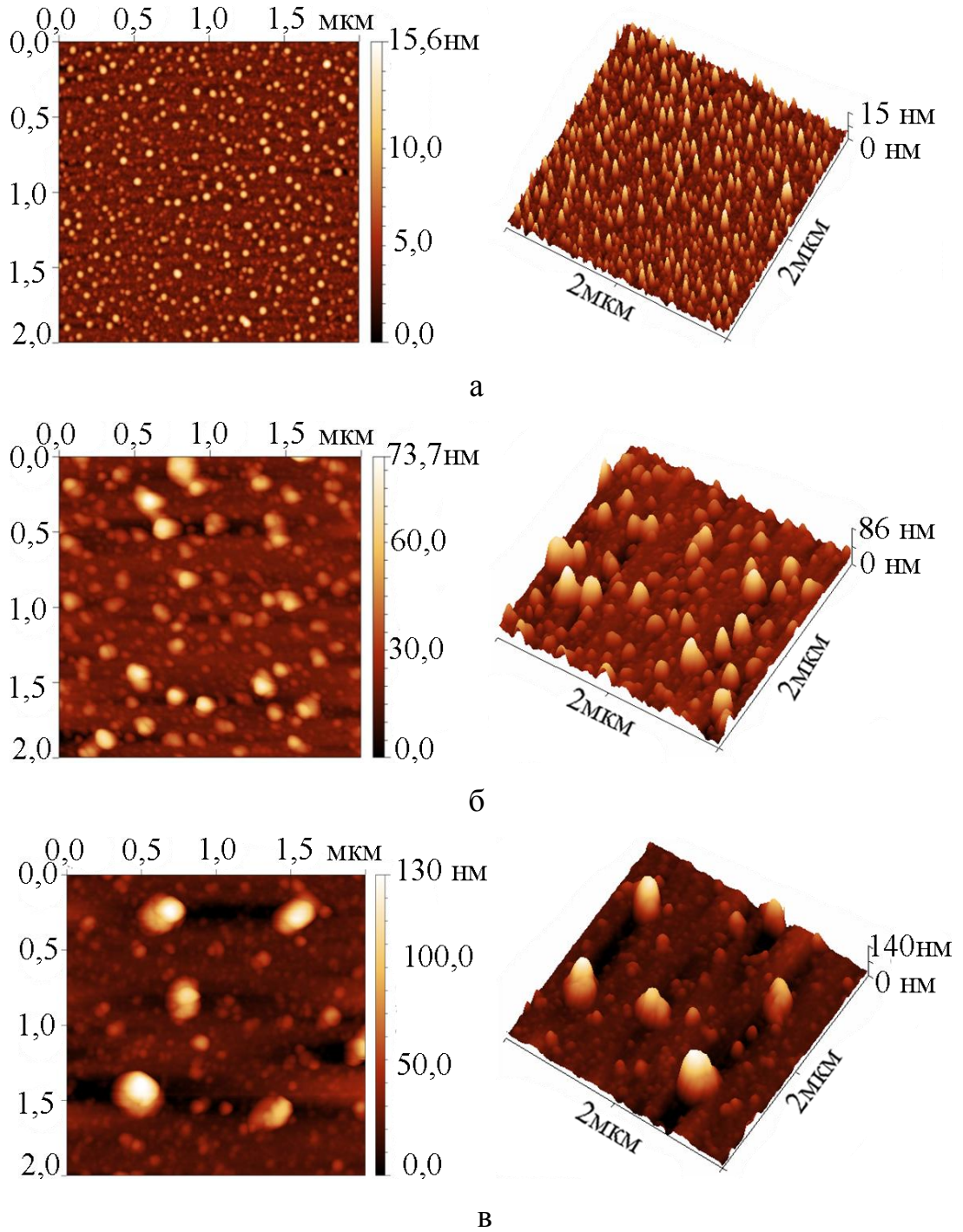


Рис. 3.20. Дво- та тривимірні АСМ-зображення відпалених до  $T_e = 1050$  К структур:  $\text{Co}(1,6)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а),  $\text{Co}(2,8)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (б) та  $\text{Co}(3,9)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (в)

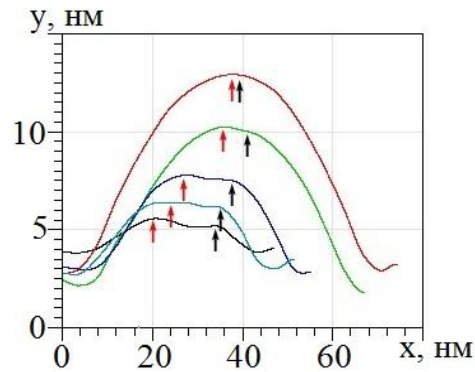


Рис. 3.21. Рельєф поверхні НЧ Со різного розміру

тонких металевих плівок на поліімідних підкладках. Представлені в роботах результати свідчать про те, що частинки мають ближчу до еліптичної ніж до сферичної форму і витягнуті у горизонтальній площині.

### 3.4. Аналіз АСМ-зображень масивів НЧ [180, 181]

Безперечно, просвічуюча електронна мікроскопія є потужним інструментом для вивчення структури та фазового складу наноматеріалів. Однак цей метод дозволяє оцінити геометричні розміри об'єктів лише у горизонтальній площині. Одним з небагатьох інструментів, які дозволяють отримати тривимірні зображення рельєфу поверхні зразків та оцінити їх розміри у вертикальній площині є атомно-силовою мікроскопія. Поряд з цим АСМ, як і будь-який інший вимірювальний прилад має обмежену роздільну здатність, що особливо проявляється при зменшенні розмірів досліджуваних об'єктів до десятків нанометрів. З цієї точки зору одним з найважливіших факторів, які визначають як роздільну здатність АСМ, так і якість зображення, в цілому, є геометричні параметри скануючого зонду (голки).

В атомно-силовій мікроскопії добре відоме явище так званої «конволюції», яке полягає в тому, що внаслідок неідеальності форми та скінченних розмірів вістря голки АСМ результуюче зображення є результатом накладання функцій виду  $z(x,y)$ , які описують форму поверхні зразка та зонда. Це може викликати спотворення форми та найчастіше проявляється у збільшенні розмірів об'єктів на АСМ-зображенні відносно реальних. Схематичне пояснення цього явища наведено на рис. 3.22.

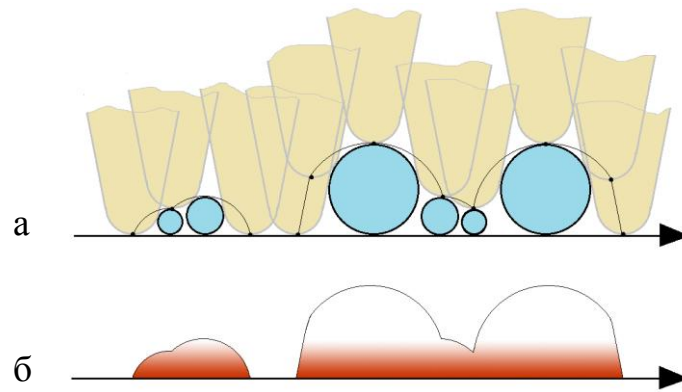


Рис. 3.22. Траєкторія руху голки АСМ при скануванні масиву НЧ (а) та результуючий рельєф зразка на АСМ-зображенні (б)

Як показує рис. 3.22, інтерпретація АСМ-зображень стає більш складною, коли розміри досліджуваних об'єктів є співрозмірними з геометричними розмірами вістря зонду. До того ж ефект конволюції може вносити похибку при вимірюванні як горизонтальних, так і вертикальних розмірів.

Оцінити реальні розміри об'єктів за АСМ-зображеннями більш точно можна провівши розрахунки за певними геометричними моделями. Оскільки об'єктом досліджень виступали двовимірні масиви НЧ на підкладках, для інтерпретації АСМ-зображень були використані описані нижче моделі.

При проведенні розрахунків будемо вважати, що вістря голки має сферичну форму, а сама голка має деякий кут  $\theta$  при вершині (рис. 3.23 а). Досліджувані об'єкти також мають сферичну форму, а їх радіус  $R$  менший за радіус кривизни голки АСМ  $r$ . В цьому випадку внесок конволюції у виміряні горизонтальні розміри частинки  $D$  буде визначатись радіусом вістря голки, а визначити реальний радіус частинки можна за наступним співвідношенням:

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

де  $R$  – розрахунковий радіус частинки;  $r$  – радіус вістря голки АСМ;  $D$  – діаметр частинки на АСМ-зображенні.

Однак на використання цієї моделі накладаються певні обмеження. Аналізуючи геометричну модель, наведену на рис. 3.23 а можна зробити висновок, що радіус частинки не може бути більшим за деякий  $R_{cp}$ . Значення  $R_{cp}$

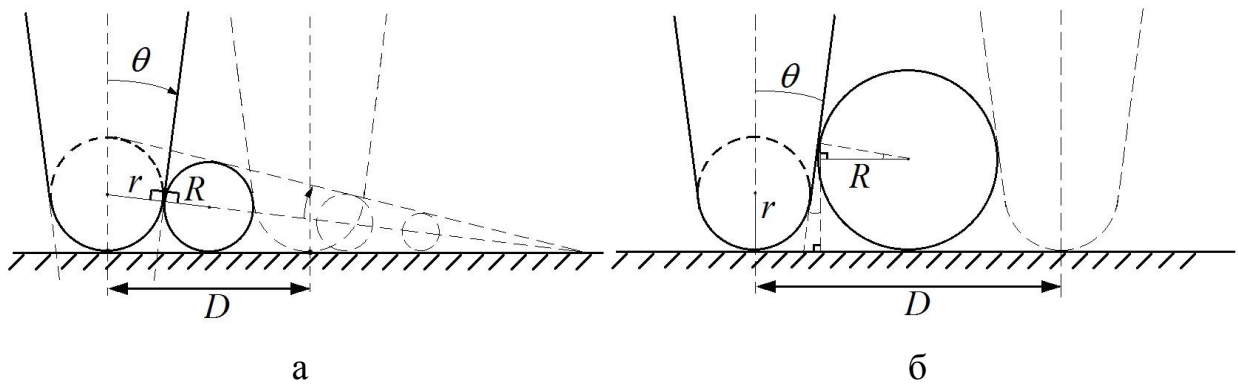


Рис. 3.23. Геометричні моделі для розрахунку розміру сферичних частинок для випадків, коли радіус  $R$  частинки менший (а) та більший (б) за радіус  $r$  вістря голки АСМ

відповідає радіусу сфери, вписаної в конус, який відсікається нижньою точкою голки АСМ та є уявним продовженням її форми.

Розглянемо геометричну модель, наведену на рис. 3.23 б. Оскільки радіус частинки більший за  $R_{sp}$ , з її поверхнею буде взаємодіяти не лише вістря, а й бічна поверхня голки АСМ. Оцінити реальні розміри сферичного об'єкту в цьому випадку можна використовуючи наступне співвідношення [182]:

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

де  $\theta$  – кут при вершині вістря голки.

Співвідношення (2) свідчить про те, що на виміряні розміри крім радіусу кривизни голки також буде впливати кут при її вершині. На рис. 3.24 на координатній площині відображені функції, які описуються рівняннями (3.1) та (3.2) (радіус вістря  $r = 10$  нм, кут при вершині  $\theta = 15^\circ$ ).

Як свідчить рис. 3.24 при обчисленні реальних розмірів сферичного об'єкту за АСМ-зображенням перехід між моделями, що описуються рівняннями (3.1) та (3.2) повинен відбуватися в точці дотику кривих, яка має координати  $(D_{sp}; R_{sp})$ . Прирівнявши праві частини (3.1) та (3.2) та провівши необхідні перетворення були знайдені співвідношення для розрахунку  $R_{sp}$  та  $D_{sp}$ :

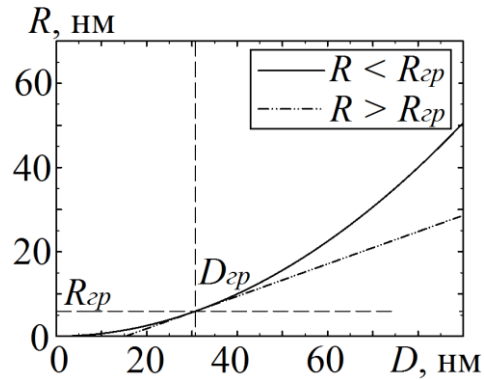


Рис. 3.24. Залежності розрахованого за двома моделями радіусу частинок від діаметру на АСМ-зображенні

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

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

Розраховані за співвідношеннями (3.3), (3.4) граничні значення  $R_{zp}$  та  $D_{zp}$  склали 5,93 нм та 30,79 нм відповідно, що повністю узгоджується із залежністю на рис. 3.24. Описані вище моделі та співвідношення були використані для аналізу АСМ-зображень масивів НЧ Ni та Co, отриманих методом термодиспергування на аморфних  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -підкладках. На рис. 3.25 наведений приклад АСМ-зображення масивів НЧ Ni та Co на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках.

Попередня обробка зображень та вимірювання геометричних розмірів НЧ проводили за допомогою програмного забезпечення Gwyddion 2.26. На рис. 3.26 а наведений приклад профілів, позначених мітками на рис. 3.25 б. Вимірювання проводились на ділянках від  $0,5 \times 0,5$  мкм до  $1 \times 1$  мкм. Моделювання та обчислення даних згідно з описаними моделями проводилось з використанням середі графічного програмування LabVIEW 10.0. При розрахунках були використані паспортні дані для голки АСМ Bruker TESPA. Заявлений виробником кут при вершині голки  $\theta = 15^\circ$ , номінальний та максимальний радіус вістря  $r$  складає 8 та 12 нм відповідно. Слід відмітити, що

при експлуатації голка постійно взаємодіє з поверхнею зразка, що може призводити як до зміни форми вістря, так і збільшення його радіусу. До того ж, як показано у [179], навіть нові голки можуть мати радіус кривизни значно більший ніж заявлений виробником.

За результатами вимірювань та розрахунків були побудовані гістограми розподілу НЧ за горизонтальними  $D$  та вертикальними  $h$  розмірам. Приклад отриманих залежностей наведений на рис. 3.26 б, в. Проведені для  $r = 8\text{--}12$  нм розрахунки радіусу частинок свідчать про суттєве збільшення розміру НЧ на АСМ-зображенні.

На рис. 3.27 наведені залежність розрахункового радіусу  $R$  (а) та висоти  $h$  (б) частинок від виміряного за допомогою АСМ ефективного діаметру  $D$ . Також на діаграмах наведені розподіли за розміром з урахуванням кривизни голки  $r = 12$  нм. Слід відмітити, що вклад конволюції у вертикальні розміри незначний (як це показано у [179, 182]) і у загальному випадку може відбуватись деяке згладжування зображення та зменшення висоти об'єктів. Не дивлячись на це, навіть після розрахунку за описаними моделями помітна суттєва різниця між діаметром частинок їх висотою. Це, скоріш за все, пов'язано з тим, що НЧ мають не сферичну, а еліптичну або напівсферичну форму.

Як було показано у роботах [137, 149, 150] морфологія масиву НЧ може бути охарактеризована такими параметрами, як мінімальний  $r_{min}$ , максимальний  $r_{max}$ , середній  $r_{сер}$  та найбільш імовірний  $r_n$  ефективні радіуси НЧ. Ці параметри для зразка, зображеного на рис. 3.25 при радіусі голки 12 нм склали 2,7 нм, 21,0 нм, 10,6 нм та 16,3 нм відповідно. Аналогічні характеристики для висоти  $h$  частинок склали 1,5 нм, 10,5 нм, 5,4 нм та 3,6 нм.

Аналогічні розрахунки були проведені для серії зразків. Результати розрахунків наведені у табл. 3.6. За розрахунковими даними були побудовані результуючі графіки залежності середніх розмірів НЧ від початкової ефективної товщини плівок (рис. 3.28). На рис. 3.29–3.32 наведені гістограми розподілу НЧ за розміром, виміряні за АСМ-зображеннями та розраховані за співвідношеннями (3.1) та (3.2).



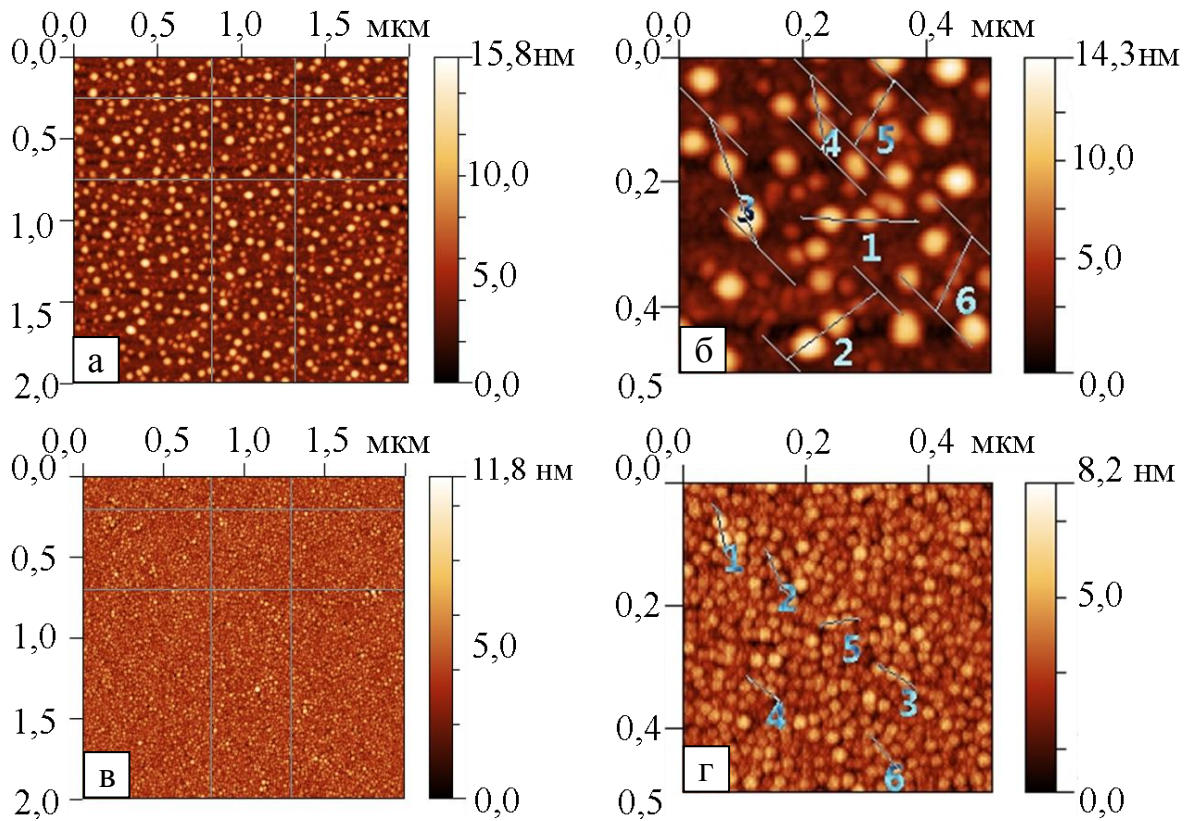


Рис. 3.25. АСМ-зображення масивів НЧ Ni (а) та Co (в) на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці та збільшені ділянки зображень (б, г)

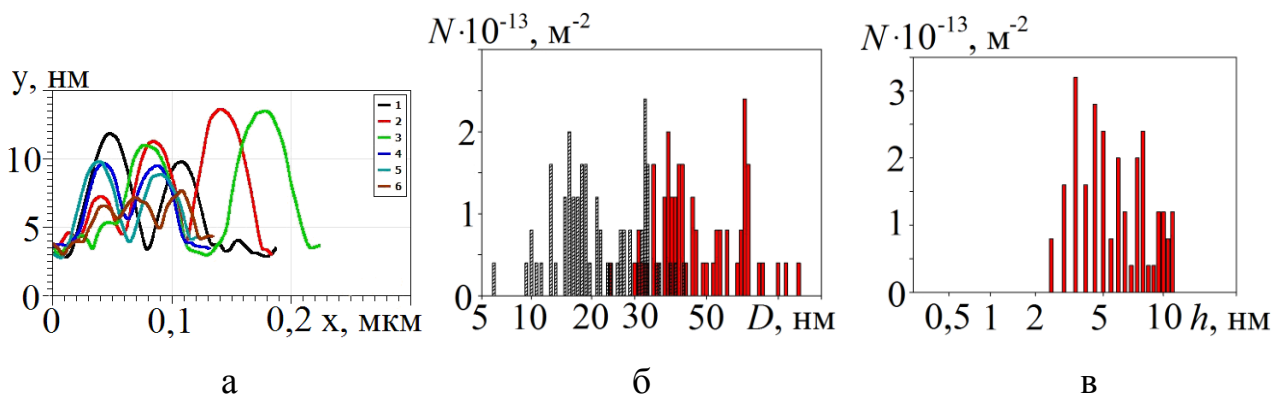


Рис. 3.26. Профілі поверхні масиву НЧ Ni на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а) та виміряні за АСМ-зображенням розподіли НЧ за горизонтальними  $D$  (б) та вертикальними  $h$  (в) розмірами. Штрихова гістограма на позиції (б) показує розрахунковий діаметр НЧ при радіусі кривизни голки  $r = 12$  нм

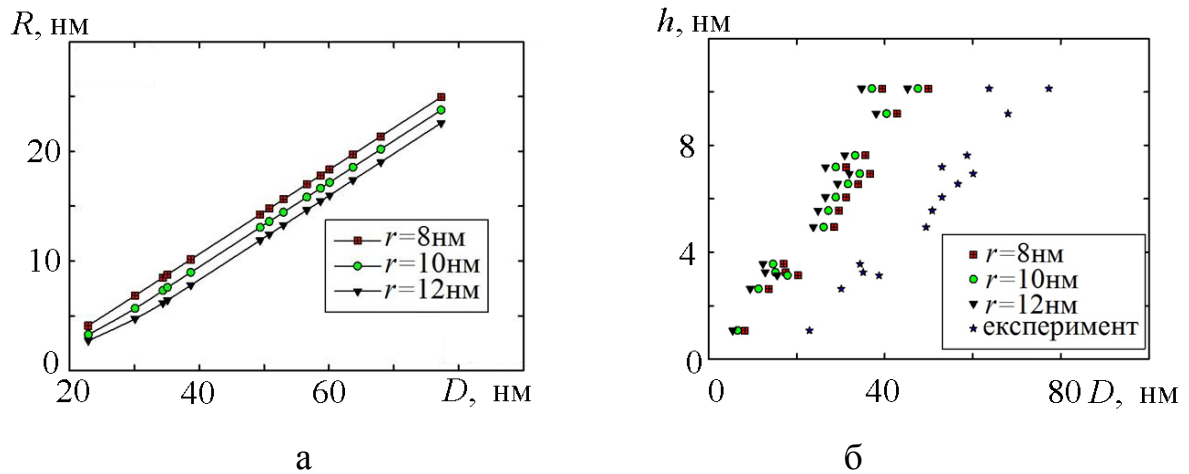


Рис. 3.27. Залежність розрахункового діаметру (а) та висоти НЧ (б) від діаметру на АСМ-зображенні

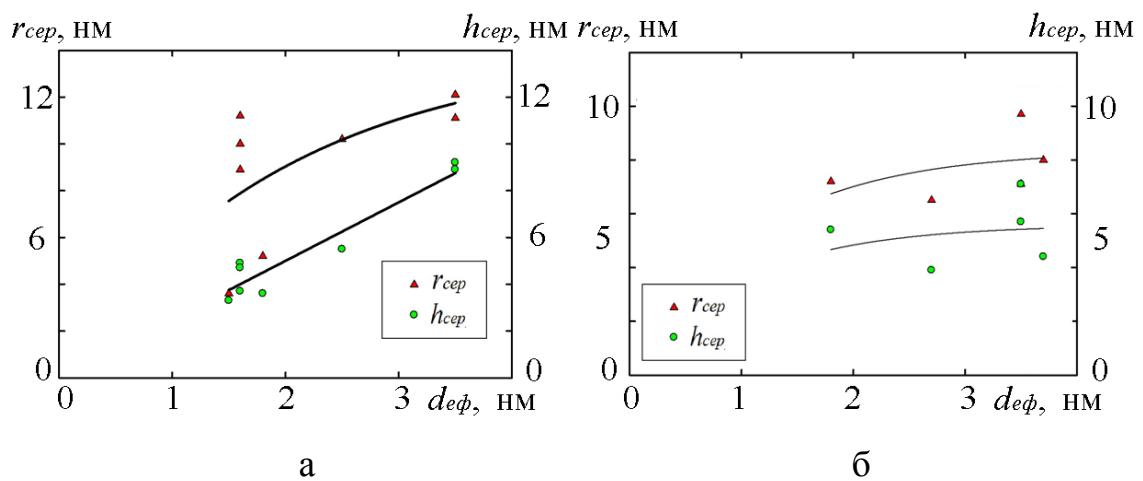


Рис. 3.28. Залежність середнього ефективного радіусу та висоти НЧ Со (а) та Ні (б) від початкової ефективної товщини плівок

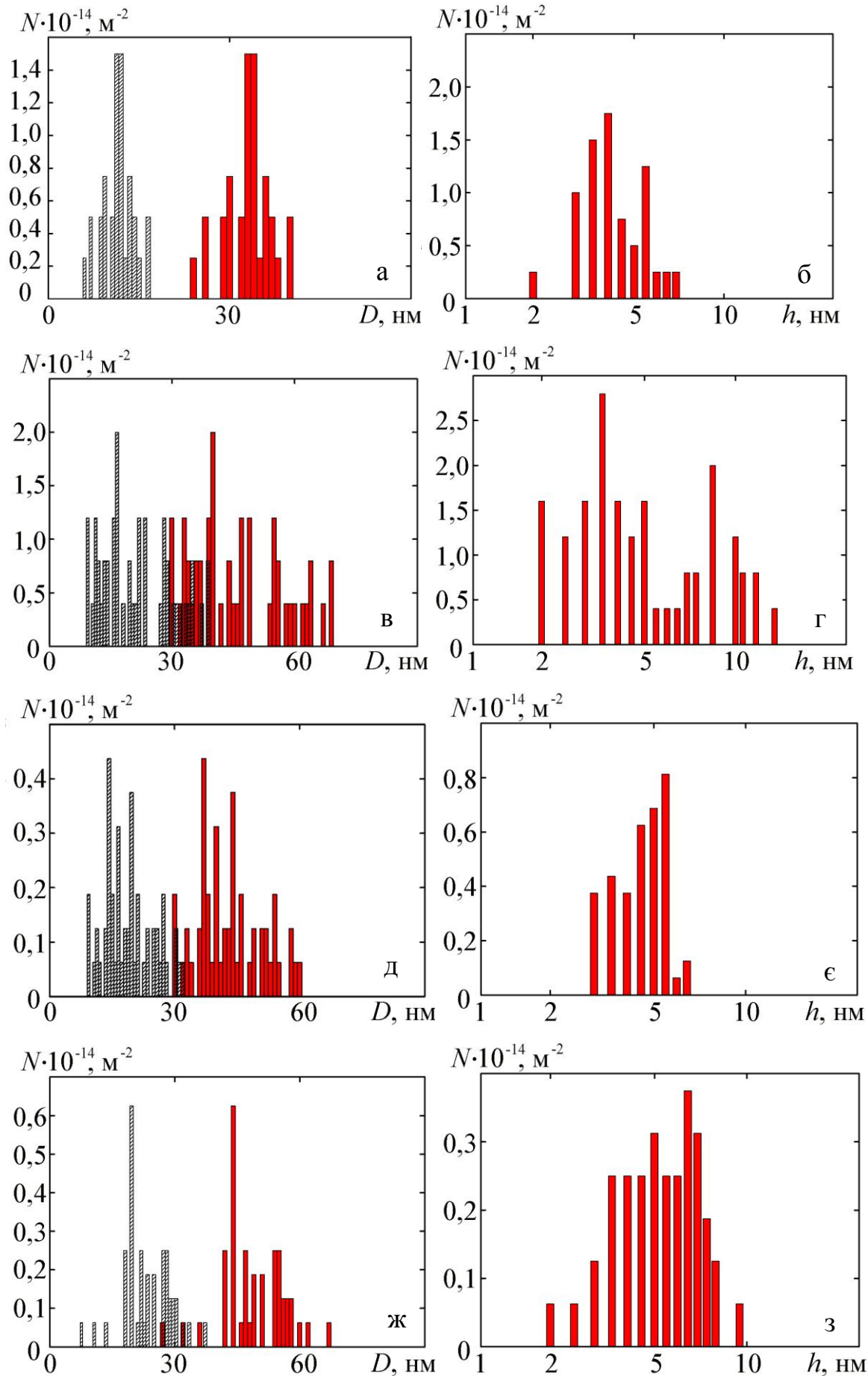


Рис. 3.29. Розподіл НЧ за горизонтальними (а,в,д,ж) та вертикальними (б, г, е, з) розмірами:  $\text{Co}(1,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ( $T_g = 1020 \text{ K}$ ) (а, б);  $\text{Co}(1,6)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ( $T_g = 1050 \text{ K}$ ) (в, г);  $\text{Co}(1,6)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ( $T_g = 1100 \text{ K}$ ) (д, е) та  $\text{Co}(1,6)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ( $T_g = 1200 \text{ K}$ ) (ж, з)

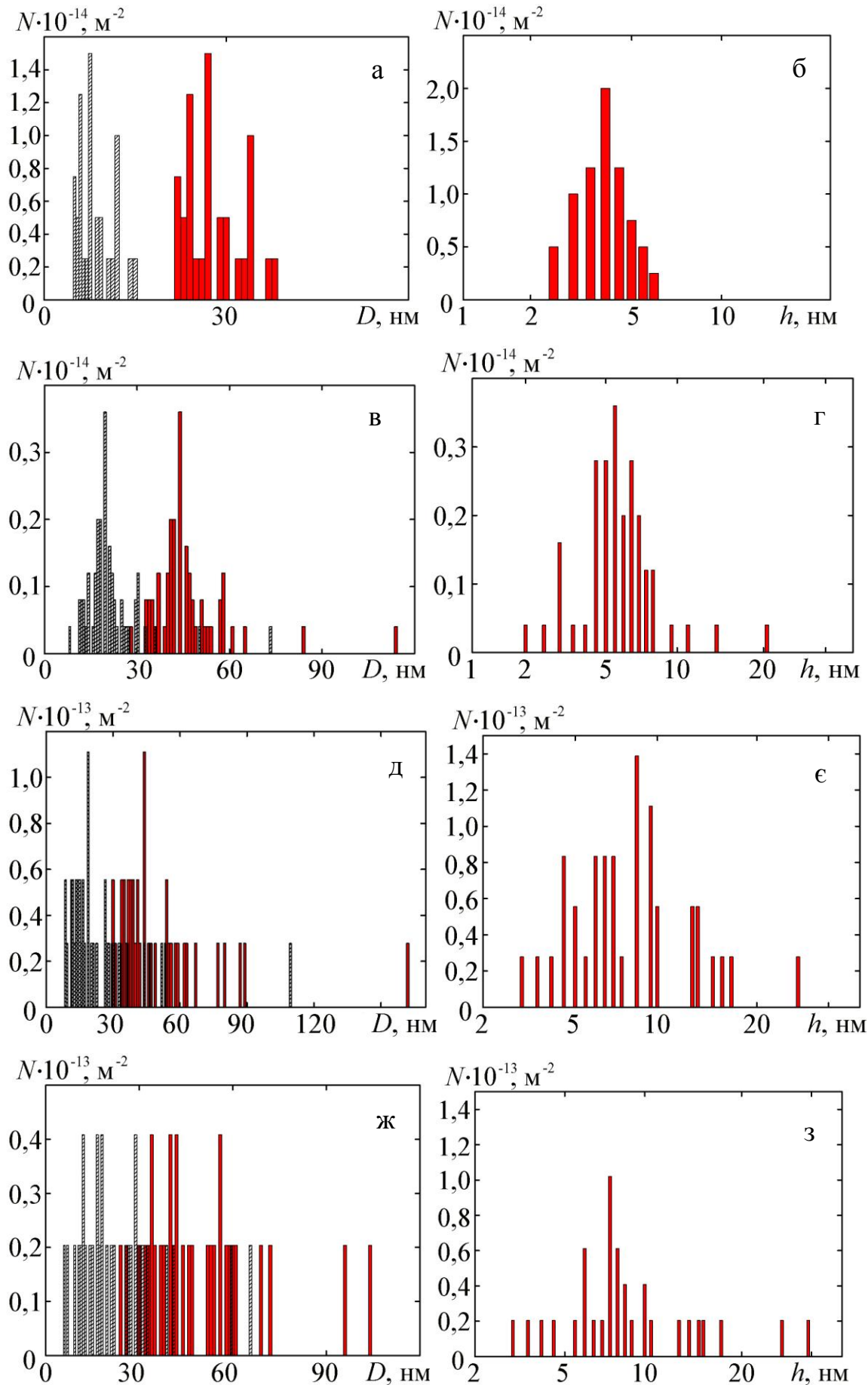


Рис. 3.30. Розподіл НЧ за горизонтальними (а, в, д, ж) та вертикальними (б, г, е, з) розмірами:  $Co(1,8)/Si_3N_4/Si$  ( $T_g = 1020 K$ ) (а, б);  $Co(2,5)/Si_3N_4/Si$  ( $T_g = 1200 K$ ) (в, г);  $Co(3,5)/Si_3N_4/Si$  ( $T_g = 1100 K$ ) (д, е) та  $Co(3,5)/Si_3N_4/Si$  ( $T_g = 1200 K$ ) (ж, з)

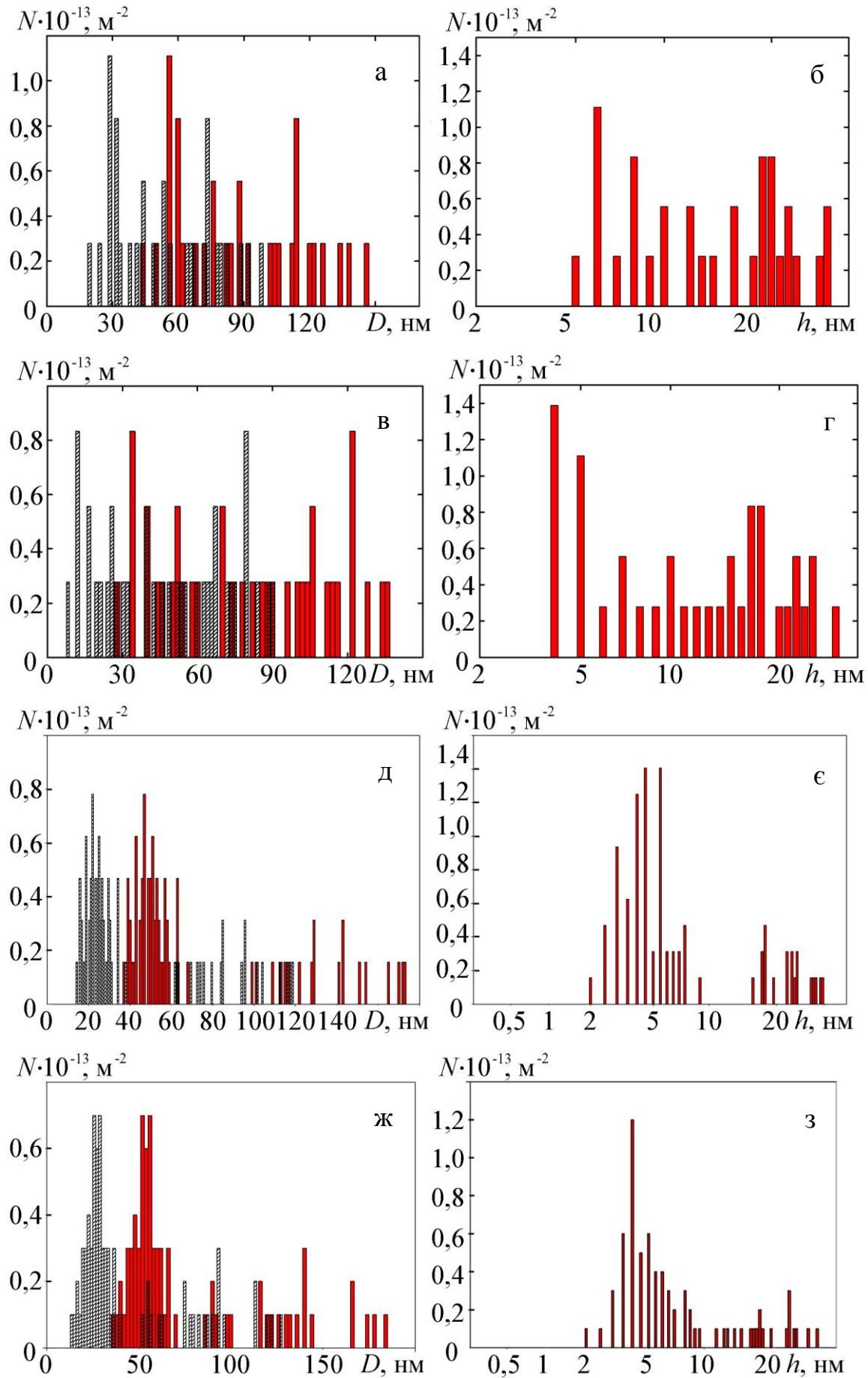


Рис. 3.31. Розподіл НЧ за горизонтальними (а, в, д, ж) та вертикальними (б, в, г, з) розмірами: Ni(1,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а, б); Ni(1,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (в, г); Ni(2,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (д, е) та Ni(2,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (ж, з)

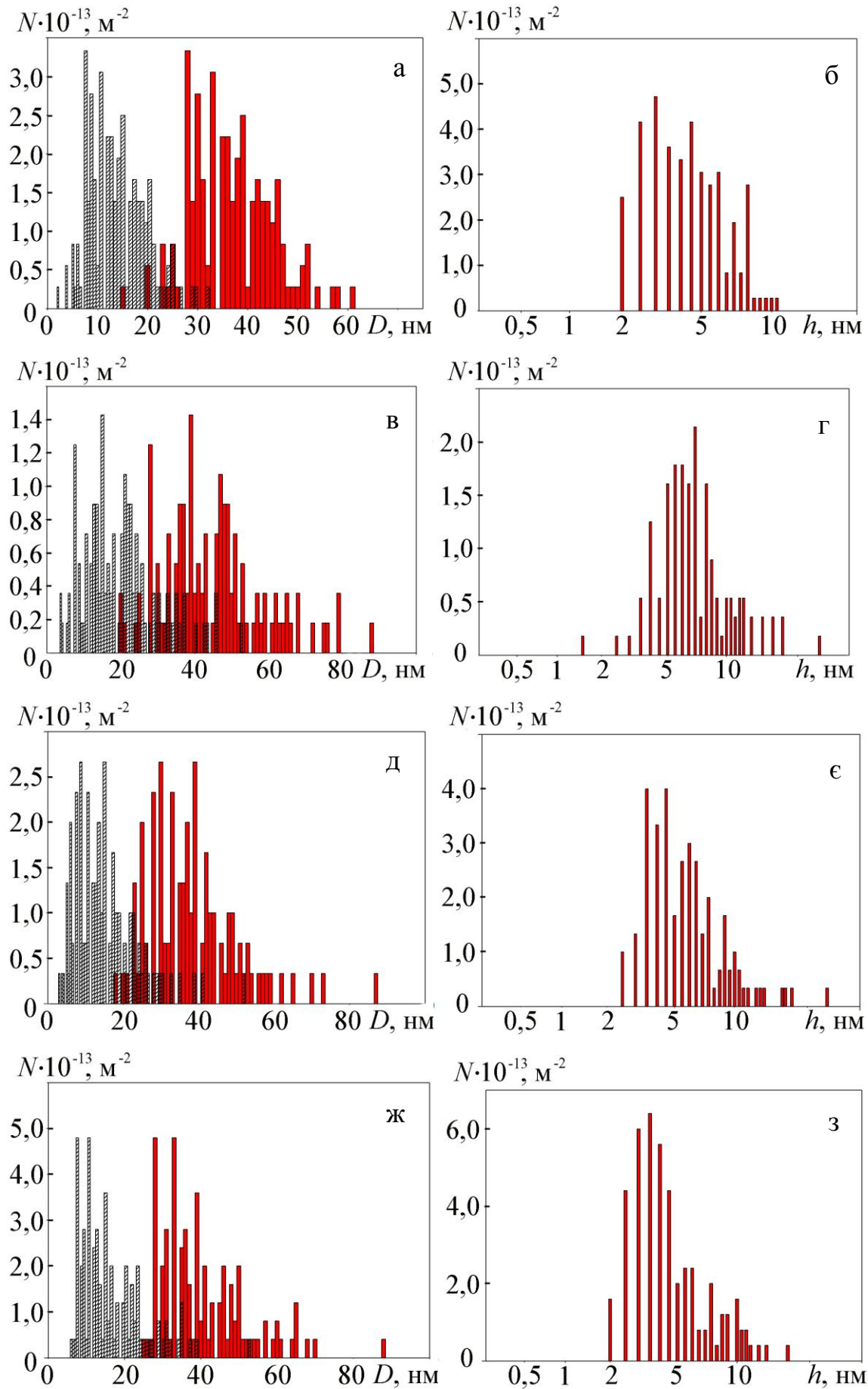


Рис. 3.32. Розподіл НЧ за горизонтальними (а, в, д) та вертикальними (б, г, е) розмірами: Ni(2,7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si ( $T_e = 990 \text{ K}$ ) (а, б); Ni(3,5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_e = 990 \text{ K}$ ) (в, г); Ni(3,5)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si ( $T_e = 990 \text{ K}$ ) (д, е) та Ni(3,7)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si ( $T_e = 990 \text{ K}$ ) (ж, з)

## Характерні розміри НЧ Ni і Co у масивах

Матеріал	Тип підкладки	Початкова ефективна товщина плівки, нм	Температура відпалювання, К	$r_{\min}$ , нм	$r_{\max}$ , нм	$r_{\text{сер}}$ , нм	$r_{\text{вир}}$ , нм	$h_{\min}$ , нм	$h_{\max}$ , нм	$h_{\text{сер}}$ , нм	$h_{\text{вир}}$ , нм
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,5	1020	2,2	7,0	3,6	3,8	1,8	5,2	3,3	4
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,6	1050	4,1	18,7	10,0	8,3	1,4	12,2	4,9	3,5
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,6	1100	4,2	15,4	8,9	7,1	2	5,7	3,7	5,5
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,6	1200	3,4	18,0	11,2	9,8	1,5	8,7	4,7	6,5
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,8	1020	2,6	7,8	5,2	5,7	1,4	6,5	3,6	4,7
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	2,5	1200	3,7	35,9	10,2	9,8	1,5	19,9	5,3	5,5
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	3,5	1100	4,2	54,4	12,1	9,8	2,1	57,3	9,2	8,5
Co	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	3,5	1200	2,6	32,3	11,1	6,0	2,2	28,5	8,9	7,5
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	300	8,3	47,9	25,8	14,4	3,7	25,5	13,4	5,5
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,5	300	3,5	43,6	22,8	6,0	2,1	28,3	11,4	4
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	1,8	990	1,2	15,9	6,5	4,1	1,1	9,6	3,9	3
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	300	6,9	58,9	20,0	11,0	1,5	28,7	8,7	4,5
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	2,5	300	5,7	62,2	21,2	12,9	1,2	30,9	8,5	4
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	2,7	990	2,7	21,0	7,2	16,3	1,5	10,5	5,4	3,6
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	990	1,8	26,2	9,7	7,9	0,8	32,5	7,1	7
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	3,5	990	1,4	25,7	7,1	4,7	1,6	22,8	5,7	3,5
Ni	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	3,7	990	3,0	26,1	8,0	4,1	1,1	15,6	4,4	3,5

Графіки на рис. 3.28 вказують на поступове збільшення як горизонтальних, так і вертикальних розмірів частинок із збільшенням початкової ефективної товщини плівок. Дані в таблиці 3.6 свідчать про те, що в загальному випадку середня висота частинок в 4–8 разів менша за їх середній ефективний радіус. В роботі [150] були описані результати досліджень структурно-фазового сктану масивів НЧ Со, отриманих термодиспергуванням тонких металевих плівок (початкова ефективна товщина шару Со складала 1,5–2,1 нм) на поліімідних підкладках. За результатами просвічуючої електронної мікроскопії були розраховані структурні характеристики масивів. Середній ефективний радіус частинок складав 4,4–6,5 нм. Це значення є дещо меншим, ніж для масивів НЧ на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках. Це може бути пояснено як відмінністю протікання процесу диспергування тонких металевих шарів на різних матеріалах підкладки, так і різною точністю вимірювання методів АСМ та ПЕМ (оскільки для розрахунків реальних розмірів НЧ за АСМ-зображеннями використовувались паспортні характеристики голок АСМ, хоча реальний радіус кривизни зонда може бути більшим за паспортний). Однак, в цілому, можна зробити висновок, що НЧ на ПІ-підкладках також мають збільшені, відносно висоти, горизонтальні розміри.

Очевидно, що описані моделі задовільно дозволяють оцінити реальний розмір окремих частинок. Однак на практиці відстань між частинками може бути меншою за радіус кривизни голки АСМ. На рис. 3.25 в, г наведені АСМ-зображення масиву НЧ Со на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці. З збільшені ділянки показують, що частинки щільно прилягають одна до одної.

Авторами роботи [182] розроблена модель, яка дозволяє оцінити радіус сферичних частинок, які щільно прилягають одна до одної. Перевірка отриманих розрахункових співвідношені проводилась на прикладі масиву полімерних куль відомого діаметру. Для розрахунків використовується відстань, на яку зонд заглиблюється між частинками. Однак проведені за цією моделлю розрахунку для зразка на рис. 3.25 в, г показали, що результат не має фізичного змісту, оскільки розрахунковий ефективний радіус НЧ є більшим за розміри частинок на АСМ-зображенні. Це може бути пояснено тим, що



насправді частинки не дотикаються одна до одної, а знаходяться на незначній відстані. Була проведена оцінка розмірів НЧ за допомогою перших двох моделей, однак очевидна необхідність використання додаткових методів. Одним з таких методів може бути спектроскопічна еліпсометрія, яка з високою точністю дозволяє розрахувати товщину матеріалів.

### Висновки до розділу 3

1. Досліджено вплив режиму термообробки на формування рівномірних двовимірних масивів НЧ Ni та Co на аморфних поліімідних та Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладках. Оптимальна для отримання масивів НЧ початкова ефективна товщина плівок Ni і Co складає 1,5–2,0 нм (ПІ-підкладки) та 1,5–3,5 нм (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладки), швидкість нагрівання  $\cong 50$  К/хв, час відпалювання 1 год., температура відпалювання  $T_e \cong 700$  К (Ni) та  $T_e \cong 900$  К (Co).
2. Дані електроннографії показали, що НЧ Ni та Co після отримання мають ГЦК-фазу, а в структурах Cu/НЧ Ni(Co)/ПІ після конденсації спостерігається утворення твердих розчинів (Ni, Cu) та (Co, Cu).
3. Проведені за допомогою ПЕМ-дослідження показали, що тонкі шари Ni та Cu після конденсації ПІ-підкладки навіть при ефективній товщині 1,5 нм мають суцільну структуру, в той час як перехід до суцільної плівки на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладках спостерігався за даними АСМ при товщинах 5–6 нм, та встановлено, що сформовані на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладках НЧ мають більші горизонтальні розміри ніж за даними ПЕМ НЧ на ПІ-підкладках.
4. Запропоновані геометричні моделі для оцінки реального розміру НЧ за АСМ-даними. Проведені розрахунки для всіх отриманих масивів позали, що розміри НЧ на АСМ-зображеннях збільшені в 1,5–5 разів відносно реальних.

## РОЗДІЛ 4

МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАСИВІВ НЧ Ni і Co НА  
МАСИВНИХ ПІДКЛАДКАХ**4.1. Магнітооптичні властивості тонких шарів Ni на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-  
підкладках**

На сьогоднішній день відома одна кристалічна фаза Ni – рівноважна ГЦК-Ni ( $\alpha$ -Ni). Однак в деяких літературних джерелах описані дослідження структурно-фазового стану та магнітних властивостей плівок та НЧ ГЦП-Ni, проте це питання буде розглянуто дещо пізніше.

Надтонкі шари Ni з точки зору вивчення їх магнітних властивостей не викликають великого інтересу дослідників, оскільки при товщинах порядку декількох нанометрів (або навіть атомних шарів) вони проявляються у Ni дуже слабо. Це перш за все пов'язано з тим, що плівки здебільшого являють собою окремі зерна  $\alpha$ -Ni у аморфній матриці [183, 184]. До того ж у великій частині робіт, присвячених дослідженню надтонких шарів Ni більша увага приділяється процесам фазоутворення при епітаксiальному рості на кристалічних підкладках.

Повертаючись до питання про можливість отримання ГЦП-Ni слід відзначити наступне. Ще у роботі [185] були розраховані параметри  $a$  та  $c$  для ГЦП-Ni (подібні розрахунки, але з використанням іншого підходу були проведені пізніше у роботі [186] і результати виявились аналогічними). Величина цих параметрів складає:  $a = 0,249$  [185] та  $0,250$  нм [186];  $c = 0,406$  [185] та  $0,404$  нм [186]. В [185] також була зроблена оцінка критичної товщини  $d^*$  переходу ГЦП  $\rightarrow$  ГЦК-Ni. Виявилось, що  $d^* \cong 1 \text{ \AA}$ . Мале значення критичної товщини означає неможливість такого переходу в плівках Ni.

Не дивлячись на результати теоретичних розрахунків існує ряд робіт, присвячених експериментальному вивченню ГЦП-Ni плівок та НЧ. Так у [184] досліджувались магнітні властивості тонких шарів ГЦП-Ni, отриманих лазерним випаровуванням матеріалу мішені. Показана відсутність магнітного

моменту в зразках. В роботі також наведені результати електроннографічних досліджень, згідно яких параметри кристалічної решітки ГЦП-Ni складають  $a = 0,265$  нм і  $c = 0,432$  нм, що суттєво більше за розрахункові значення. Також у [184] присутні посилання на роботи з дослідження ГЦП-Ni НЧ. Наведені в цих роботах електронно- та рентгенографічні дані дають приблизно таке ж значення для параметрів  $a$  і  $c$ .

Суттєву різницю між розрахунковими та експериментальними значеннями параметрів кристалічної решітки ГЦП-Ni можна пояснити тим, що досліджувані плівки та НЧ насправді є результатом взаємодії Ni із залишковою атмосферою і являють собою ГЦП-Ni<sub>3</sub>N. На підтримку цього припущення можна привести факт, що для ГЦП-Ni<sub>3</sub>N параметри  $a \cong 0,264$  нм і  $c \cong 0,434$  нм. Остаточного вирішити це питання допомогли б дослідження елементного складу зразків, однак такі дані в роботах знайдені не були. Враховуючи вище сказане та не дивлячись на те, що дослідження фазового складу зразків на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-підкладках нами не проводились, надалі будемо вважати, що свіжосконденсовані шари Ni гексагональної фази не містять.

Як показали отримані дані АСМ – тонкі шари Ni на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-підкладках після конденсації мають острівцеву структуру. При товщинах  $d \cong 3-4$  нм відбувається перехід до лабіринтних структур, а при  $d \cong 5-6$  нм – до суцільної плівки. Проведені дослідження МОКЕ показали немагнітний характер поведінки зразків у зовнішньому магнітному полі. Найбільш вірогідно, що визначальним чинником тут є саме фазовий склад плівок Ni. Проведені раніше за допомогою ПЕМ-мікроскопії дослідження структури та фазового складу свіжосконденсованих тонких шарів Ni на поліімідних підкладках після конденсації показали ГЦК-Ni фазу та ультрадисперсну структуру зразків. Поряд з цим слід відмітити суттєву розмитість дифракційних кілець на електроннограмах, що пов'язано із ультрадисперсною структурою плівок (як це було зазначено раніше). Кільця від домішкових фаз, таких, як оксиди чи нітриди на електроннограмах не спостерігались.

Хоча АСМ-дані для плівок Ni на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si- та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-підкладках показали суттєву відмінність їх морфології від плівок на поліімідних підкладках (що

пояснюється різною порхневою матеріалів підкладок), найвірогідніше, що розглянуті вище особливості фазоутворення мають місце і у даному випадку. Слід також відмітити, що відсутність феромагнітних властивостей спостерігалась в острівцевих плівках та у зразках з лабіринтною структурою плівки Ni. Поява гістерезису на МОКЕ-залежностях відбувалась при товщинах, достатніх для формування суцільної плівки. Так на рис. 4.1 наведені МОКЕ-залежності свіжосконденсованих на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -підкладки плівок Ni з суцільною структурою.

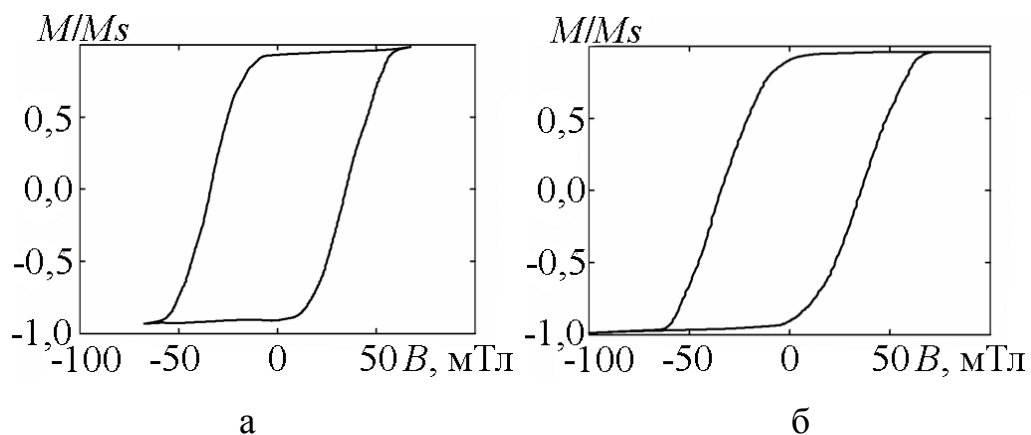


Рис. 4.1. МОКЕ-залежності від свіжосконденсованих плівок Ni з ефективною товщиною 7 нм на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ - (а) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (б) підкладках

Температура Кюрі для Ni складає  $\theta_C \cong 630$  К. При цій температурі відбувається фазовий перехід другого роду і вище неї Ni втрачає свої феромагнітні властивості. При охолодженні нижче цієї температури феромагнітні властивості у Ni знову з'являються. Отже цілком логічно було очікувати появу феромагнітної поведінки відпалених зразків, враховуючи різку зміну їх морфології.

Дані АСМ показали, що усі плівки Ni з різною початковою товщиною після відпалювання мали острівцеву структуру. У результаті термовідпалювання були отримані масиви наночастинок та острівців Ni з різними структурними характеристиками. Проведені МОКЕ-дослідження, в загальному випадку, показали перехід зразків до феромагнітного стану після термообробки. На рис. 4.2 наведені МОКЕ-залежності, отримані від масивів

НЧ, отриманих відпалюванням тонких шарів Ni на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках ( $T_e = 990$  К, початкова ефективна товщина плівок Ni складає 1,7–3,7 нм). Залежності на рис. 4.2 свідчать про появу гістерезису на залежностях. Для зразка з найменшою початковою ефективною товщиною Ni на графіку спостерігається відсутність коерцитивності, що, скоріш за все, пов'язано із перебуванням частинок у суперпарамагнітному стані завдяки малим розмірам.

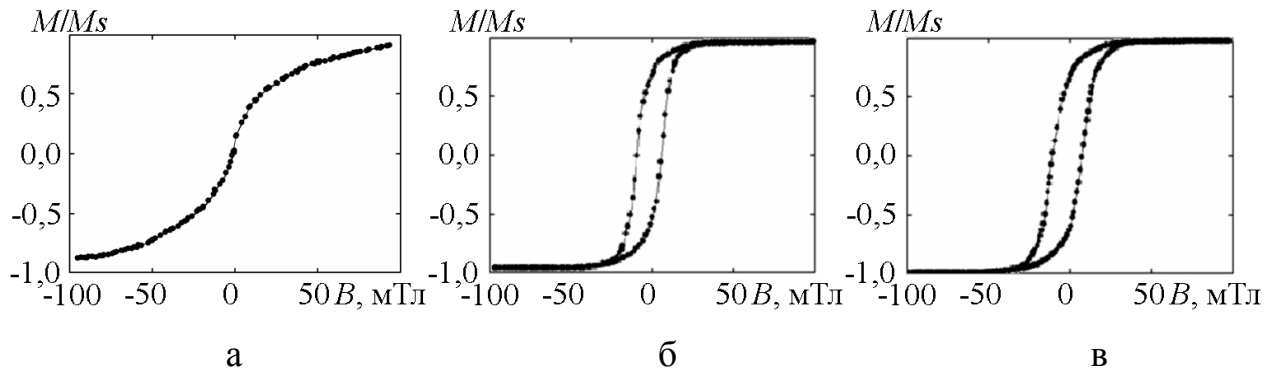


Рис. 4.2. МОКЕ-залежності від масивів НЧ Ni на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках (початкова ефективна товщина Ni 1,7 (а), 2,7 (б) та 3,7 нм (в)) після відпалювання до  $T_e = 990$  К

Поряд з цим на залежностях для зразків з більшою початковою ефективною товщиною Ni спостерігається поява коерцитивності, причому її значення приблизно однакове для другого та третього зразка. За даними АСМ-мікроскопії середній ефективний радіус частинок для розглянутих зразків складає 5,4 нм, 6,5 нм та 8,0 нм відповідно. Можна зробити висновок, що із збільшенням розміру НЧ зменшується кількість частинок, які знаходяться у суперпарамагнітному стані поряд, що супроводжується збільшенням величини коерцитивної сили масивів.

Оскільки в отриманих масивах НЧ згідно АСМ-даних у горизонтальній площині відсутні вісі симетрії взаємного розташування частинок (упорядкування масивів НЧ), проведені при різних кутах повороту зразка в площині вимірювання МОКЕ показали відсутність залежності магнітних властивостей від напрямку зовнішнього магнітного поля у площині зразка. На рис. 4.3 показана залежність коерцитивної сили від кута повороту зразків. На залежностях присутні деякі відмінності у значенні коерцитивності, але цілком

очевидна відсутність напрямків легкого або важкого намагнічування. Якщо такі вісі і розташовані в окремих частинках, виявити їх присутність у масиві здається неможливим, оскільки будь-який напрямок їх розташування в площині вимірювання є рівно вірогідним.

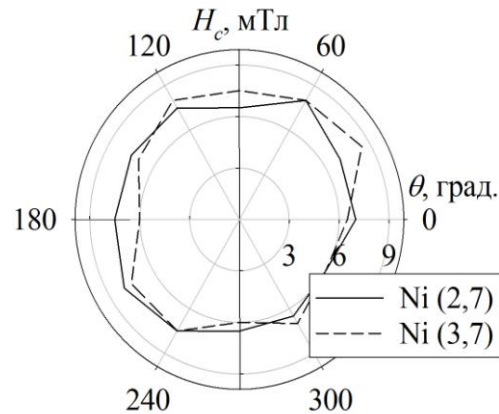


Рис. 4.3. Залежність коерцитивної сили масивів НЧ Ni від кута повороту зразків в площині вимірювання (початкова ефективна товщина Ni 2,7 та 3,7 нм)

Розглянуті вище масиви НЧ мали відносно вузький розподіл частинок за розміром. В ході експериментів були також отримані зразки з іншою морфологією, де поряд з малими частинками були присутні НЧ значно більшого розміру. МОКЕ-дослідження показали, що форма петлі гістерезису для таких структур суттєво відрізняється від розглянутого вище випадку. На рис. 4.4 наведений АСМ-знімок та МОКЕ-залежність від зразка з початковою ефективною товщиною шару Ni 7 нм, відпаленого до  $T_g = 990$  К.

Як показує АСМ-знімок, в масиві НЧ присутні малі частинки з розміром 15–40 нм та великі з розміром 60–160 нм (їх кількість відрізняється приблизно на два порядки). На МОКЕ-залежності петля гістерезису має більш гладку форму та не виходить на насичення у діапазоні вимірювання. Менші частинки щільно розташовані на підкладці, що обумовлює сильну взаємодію між ними. За рахунок цього відбувається згладжування петлі гістерезису. До того ж суттєвий вплив, завдяки своєму великому розміру, в поле взаємодії вносять великі НЧ.

Поряд із розглянутими особливостями та різницею у протіканні процесу перемагнічування в отриманих масивах НЧ Ni з різною морфологією була вияв-

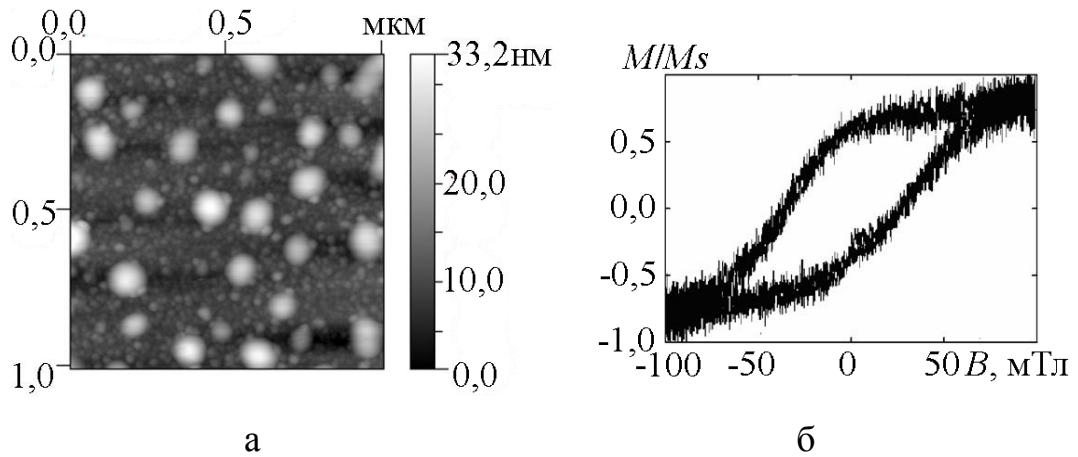


Рис. 4.4. АСМ-зображення (а) та МОКЕ-залежність (б) від масиву НЧ Ні (початкова ефективна товщина Ні 7 нм) після відпалювання до  $T_e = 990$  К

лена одна спільна закономірність. У всіх зразках спостерігалось зміщення петлі гістерезису відносно нульового значення величини зовнішнього магнітного поля (хоча для структур з більшим розміром частинок це проявлялося менш помітно).

Явище зміщення гістерезису відносно нульового значення магнітного поля відоме в літературі під назвою обмінний зсув і пов'язане із особливостями взаємодії між ферромагнітною та антиферромагнітною фазою в системі. Це явище виникає в системах, в яких температура Кюрі  $\Theta_C$  ферромагнітної фази вища за температуру Нееля  $\Theta_N$  антиферромагнітної. Ефект виникає при нагріванні системи до температури  $\Theta_C < T < \Theta_N$  і подальшому охолодженні системи до температури нижче  $\Theta_N$  в присутності зовнішнього магнітного поля. Також обмінний зсув отримують при конденсації системи у зовнішньому магнітному полі. Типовими системами, в яких спостерігається обмінний зсув є  $\text{Co}/\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}/\text{FeF}_2$ .

Хоча в більшості робіт, присвячених експериментальним дослідженням та теоретичному обґрунтуванню обмінного зсуву дослідники оперують з тонкими плівками, існують деякі роботи присвячені саме наночастинкам. Так у роботі [187] вивчались магнітні властивості НЧ Ні та Ні з поверхневим шаром НіО. Експериментальні результати показали, що криві гістерезису для НЧ Ні/НіО зміщені вздовж осі магнітного поля у бік від'ємного значення. При цьому, для

отримання поверхневого шару NiO проводилось відпалювання НЧ Ni в атмосфері повітря, а охолодження відбувалось за відсутності впливу зовнішнього магнітного поля.

Електронографічні дослідження масивів НЧ Ni на поліімідних підкладках не виявили домішкової фази NiO у фазовому складі зразків. Однак вірогідно, що поверхневий оксидний шар оксиду Ni все ж таки присутній в складі частинок, але його концентрація в системі занадто мала, щоб кільця від цієї фази можна було виявити на електронограмах. До того ж не виключена можливість деякого заглиблення частинок Ni в полімерну підкладку [111], що зменшує площу поверхні, яка взаємодіє з атмосферою (а отже і кількість оксиду, що може утворитись).

Деяка інша ситуація може спостерігатись у випадку використання Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладок. Очевидно, що частинки не можуть заглиблюватись в підкладку під час їх отримання термовідпалюванням (при обраних температурах відпалювання зразків), а отже площа поверхні, яка взаємодіє з зовнішньою атмосферою збільшується. Хоча відпалювання зразків в обох випадках проводилось в умовах вакууму, подальші дослідження (АФМ, МОКЕ), все ж таки, проводились в атмосфері повітря. Відомо, що із зменшенням радіусу частинок, зокрема, збільшується їх хімічна активність, пояснюється збільшенням вкладу поверхневої енергії в загальну енергію системи. В цьому розумінні Ni не є виключенням. Малі частинки Ni завдяки підвищеній хімічній активності використовують в каталітичних системах, як центри росту при конденсації тощо. Тож цілком вірогідне утворення поверхневого шару NiO і в складі досліджуваних НЧ Ni.

#### **4.2. Магнітооптичні властивості тонких шарів Co на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладках [150, 151, 173]**

Як було зазначено в попередньому розділі, Co має дві модифікації – низькотемпературну ГЦП- (параметр решітки  $a_0 = 0,2505$  нм,  $c_0 = 0,4089$  нм) та високотемпературну ГЦК- (параметр решітки  $a_0 = 0,3548$  нм) фази. Численні



літературні дані свідчать про те, що при товщинах плівок Co порядку декількох нанометрів (або навіть атомних шарів) в них переважно утворюється ГЦП-Co фаза, а також може бути присутня незначна кількість ГЦК-фази (поява якої пов'язана із дефектами структури). Як низькотемпературна, так і високотемпературна фази кобальту є магнітом'якими феромагнетиками, причому вісь легкого намагнічування при малих товщинах переважно розташовується перпендикулярно до площини підкладки. Гістерезис на магнітних залежностях при вимірюванні в меридіальній геометрії з'являється вже при товщинах близько 5 моношарів [188, 189] (зазначимо, що конденсація досліджуваних в роботах [188, 189] плівок Co проводилась у квазірівноважних умовах на монокристалічні підкладки Si).

Проведені за допомогою ПЕМ-дослідження структурно-фазового стану тонких плівок Co на поліімідних підкладках показали, що вони складаються з ГЦП фази. Однак слід відмітити, що дані АСМ показали суттєву відмінність у морфології свіжо сконденсованих на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладки шарів Co – плівки мають острівцеву структуру.

Методом МОКЕ були проведені дослідження магнітооптичних властивостей зразків у меридіальній геометрії вимірювання. Залежності для свіжосконденсованих плівок Co з різною ефективною товщиною наведені на рис. 4.5.

Для зразка з ефективною товщиною шару Co 1,5 нм МОКЕ-дані показали відсутність гістерезису. Хоча раніше було сказано про появу гістерезису у тонких шарах Co з товщиною порядку 5 атомних шарів, слід відмітити наступне. В переважній частині присвячених структурно-фазовому стану та магнітним властивостям надтонких плівок Co робіт у якості підкладки дослідниками використовуються моно- чи полікристалічні матеріали. Цим забезпечується упорядкування структури та формування кристалічної структури в плівках навіть при таких малих товщинах. В нашому випадку  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  є аморфною підкладкою. Свіжосконденсовані плівки (як показали АСМ-дослідження морфології поверхні зразків) є острівцевими і їх структура до деякої міри невпорядкована. Тому, скоріш за все, напрямки легкого та важкого намагнічування в них менш розвинені. МОКЕ-залежність зразка з ефективною

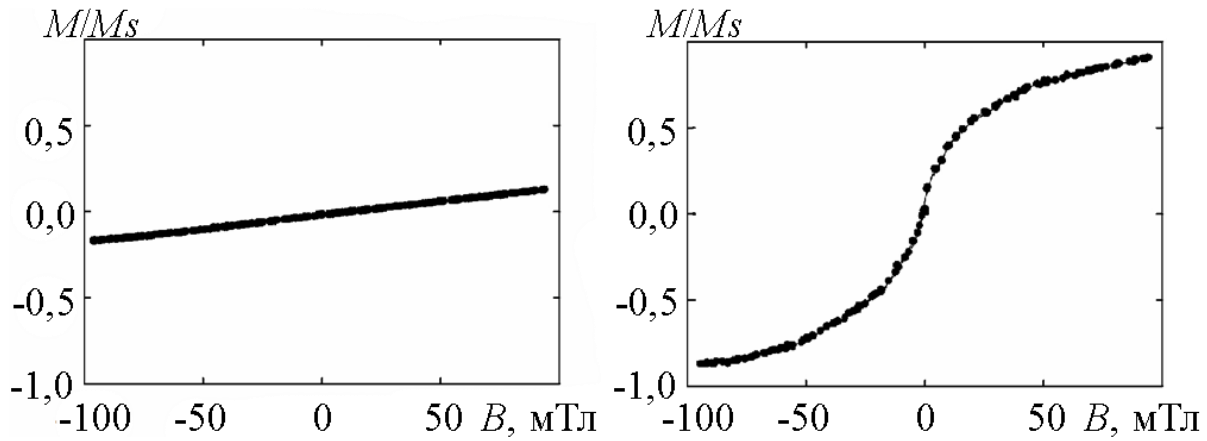


Рис. 4.5. МОКЕ-залежності від свіжосконденсованих на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  плівок Co з ефективною товщиною Co 2,5 (а) та 3,5 нм (б)

товщиною Co 2,5 нм (рис. 4.5 а) свідчить про відсутність гістерезису на графіку, хоча і спостерігається слабка тенденція намагнічування зразка.

При досягненні ефективної товщини Co 3,5 нм на МОКЕ-залежності з'являється гістерезис. Наведена на рис. 4.5 б залежність свідчить про те, що величини зовнішнього магнітного  $\pm 100$  мТл не достатньо для насичення зразка. Значення коерцитивної сили дорівнює нулю. Такі вимірювання були проведені для всіх трьох розглядуваних зразків при повороті в площині вимірювання на кут  $0-360^\circ$  і показали відсутність анізотропії їх магнітних властивостей.

Для отримання масивів НЧ тонкі шари Co на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках відпалювались у вакуумі до різних температур. Оскільки свіжосконденсовані зразки переважно містили ГЦП-фазу Co, очікувалась зміна їх магнітних властивостей завдяки зміні морфології та поліморфному переходу ГЦП-Co  $\rightarrow$  ГЦК-Co. Температура цього переходу для масивного Co складає  $\cong 650$  К (і може зменшуватись приблизно на третину для тонких плівок). Оскільки відпалювання зразків відбувалось при значно вищих температурах, можна вважати, що усі отримувані масиви НЧ та нерівномірних наноструктур мали ГЦК-Co фазу після термообробки. Про це також свідчать дані просвічуючої електронної мікроскопії, наведені у розділі 3.

Якщо в літературних даних про характер магнітних властивостей наночастинок ГЦК-Ni існує деяка неоднозначність, то у випадку з Co немає

сумнівів в тому, що ГЦП-Со та ГЦК-Со мають феромагнітні властивості (за виключенням тих випадків, коли завдяки малим розмірам відбувається перехід до суперпарамагнітного стану). Намагніченість насичення  $\alpha$ - та  $\beta$ -Со фаз має приблизно однакове значення, тож зміна такого параметру, як величина коерцитивної сили буде, здебільшого, залежати від структури та морфології зразка. І якщо у плівковому Со її збільшення при відпалюванні загалом відбувається за рахунок збільшення розміру гранул ГЦК-Со (після поліморфного переходу ГЦП-Со  $\rightarrow$  ГЦК-Со) [190], то говорячи про НЧ Со коерцитивність системи змінюється із зміною їх розміру, форми та взаємного розташування.

Для того, щоб сформувати масиви НЧ Со на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках зразки були відпалені до  $T_e = 1100$  К. Проведені після термообробки дослідження АСМ показали суттєву зміну морфології зразків і утворення масивів НЧ. Помітні зміни відбулись і у магнітних властивостях зразків. На рис. 4.6 наведені МОКЕ-залежності від тонких шарів Со після відпалювання.

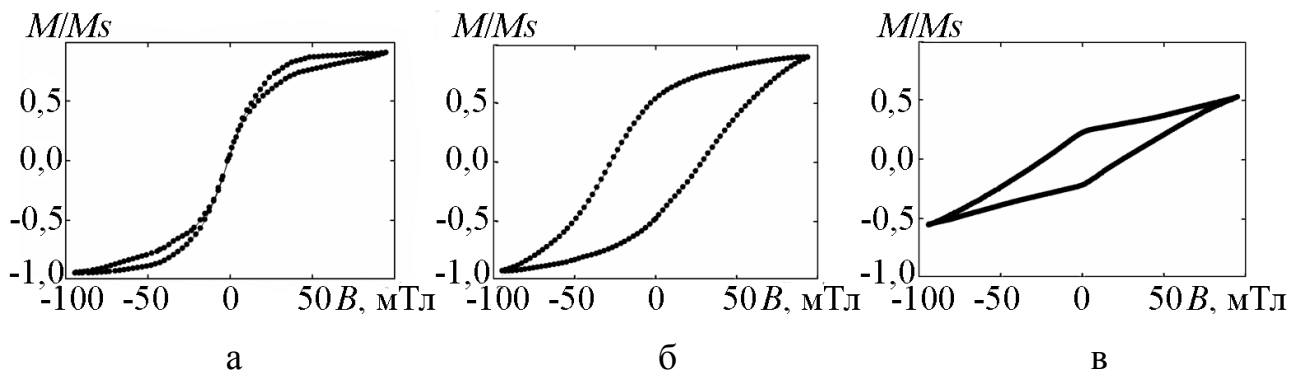


Рис. 4.6. МОКЕ-залежності від  $\text{Co}(1,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а),  $\text{Co}(2,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (б) та  $\text{Co}(3,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (в) після відпалювання до  $T_e = 1100$  К

Середній ефективний радіус НЧ, що утворились при відпалюванні зразка з початковою ефективною товщиною 1,5 нм складає 8,9 нм, а їх середня висота – 3,7 нм. На залежності МОКЕ спостерігається поява гістерезису, проте помітна відсутність коерцитивної сили. Такий характер залежності характерний для частинок, які знаходяться у суперпарамагнітному стані.

Зовсім інша поведінка НЧ у зовнішньому магнітному полі спостерігається у зразка з початковою ефективною товщиною Со 2,5 нм. Дані АСМ показали

утворення масиву НЧ з середнім ефективним радіусом 10,6 нм. Наведена на рис. 4.6 б залежність свідчить про досить велику коерцитивність, яка спостерігається у зразку. Проведені у меридіальній геометрії при різних кутах повороту зразка вимірювання показали відсутність анізотропії магнітних властивостей (рис. 3.7), а середнє значення коерцитивної сили складає 25 мТл. Слід також відмітити, що при максимальному значенні поля 100 мТл не спостерігається насичення намагнічування зразка. Згладжування кривої намагнічування може відбуватись за рахунок існування магнітної взаємодії між частинками. Також слід зазначити, що завдяки існуванню деякого розподілу НЧ за розміром подібна форма кривої може бути результатом накладання гістерезисів частинок з різним радіусом (відповідно різною величиною  $H_c$ ).

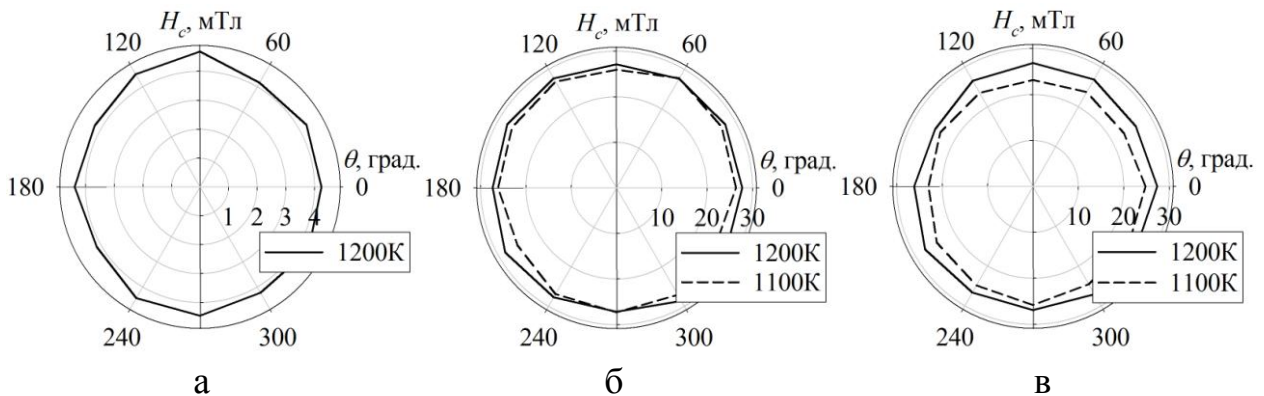


Рис. 4.7. Залежності коерцитивної сили масивів НЧ Co на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  підкладках від кута повороту зразків в площині вимірювання. Початкова ефективна товщина Co 1,5 (а), 2,5 (б), 3,5 нм (в).  $T_e = 1100$  та 1200 К

Для зразка з початковою ефективною товщиною Co 3,5 нм поле насичення має помітно більше значення, про що свідчить залежність на рис. 4.6 в. АСМ-дослідження показали утворення після відпалювання частинок з чітко вираженим двомодальним розподілом за розміром. Поряд із відносно малими частинками з ефективним радіусом 20–60 нм спостерігались більші частинки з розмірами до 180 нм (деякі з них мають кристалічну огранку), хоча кількість останніх була значно меншою. Якщо малі частинки і можуть мати однодоменну структуру, то розміри великих дозволяють припустити

існування в них доменної структури. Завдяки великому об'єму НЧ їх поведінка буде мати суттєвий вплив на форму гістерезису.

Після проведених МОКЕ-досліджень зразки були повторно відпалені до  $T_e = 1200$  К. За даними АСМ в морфології масивів НЧ відбулись незначні зміни. Так у зразках з початковою ефективною товщиною Со 1,5–2,5 нм відбулося збільшення розміру частинок приблизно на 15%. МОКЕ-вимірювання зрізків після другого відпалювання показали помітну зміну магнітних властивостей лише у зразка з найменшою товщиною Со (рис. 4.8 а).

Збільшення розміру частинок призвело до появи коерцитивності на залежності. Проведені дослідження при різних кутах повороту зразків в площині вимірювання показали відсутність анізотропії магнітних властивостей. Залежності коерцитивної сили від кута повороту зразків наведені на рис. 4.7.

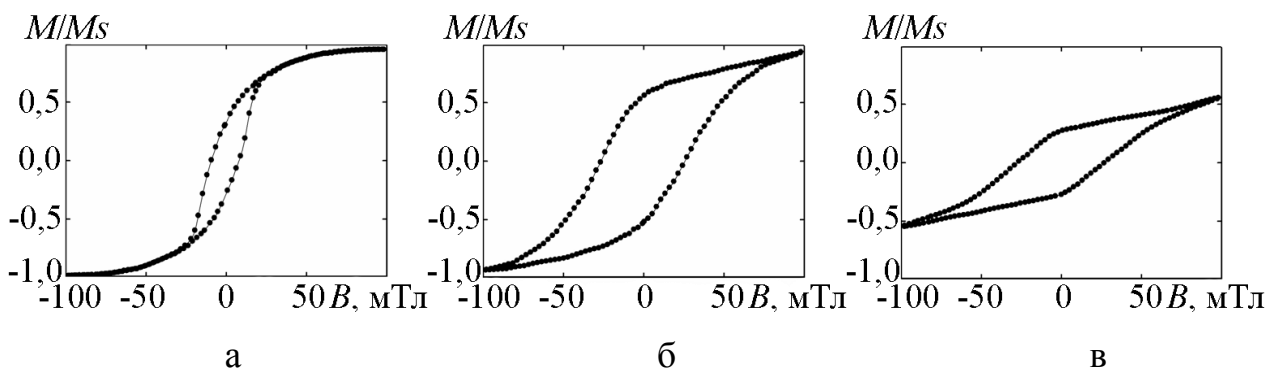


Рис. 4.8. МОКЕ-залежності від  $\text{Co}(1,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а),  $\text{Co}(2,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (б) та  $\text{Co}(3,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (в) після відпалювання до  $T_e = 1200$  К

Як було показано у розділі 3, режим термообробки зразків, можуть суттєво впливати на їх кінцеву морфологію. Окрім рівномірних масивів НЧ Со в ході експериментів були отримані зразки, в яких після термообробки утворювались частинки Со з широким розподілом за розміром та різною формою. В деяких зразках спостерігались також великі частинки з кристалічною огранкою та розмірами до 400 нм. Для таких нерівномірних структур також були проведені дослідження магнітооптичних властивостей.

На рис. 4.9 наведені МОКЕ-залежності від шарів Со з початковою к

ефективною товщиною 1,6–3,9 нм. Термообробка зразків ( $T_g = 1050$  К) проводилась в інших умовах, що вплинуло на їх морфологію.

Як показано на рис. 4.9 а для зразка з початковою ефективною товщиною  $S_o$  1,6 нм спостерігається гістерезис, форма кривої аналогічна залежності на рис. 4.8 б. АСМ-знімки також показали утворення масиву НЧ з середнім ефективним радіусом 10 нм після термообробки зразка.

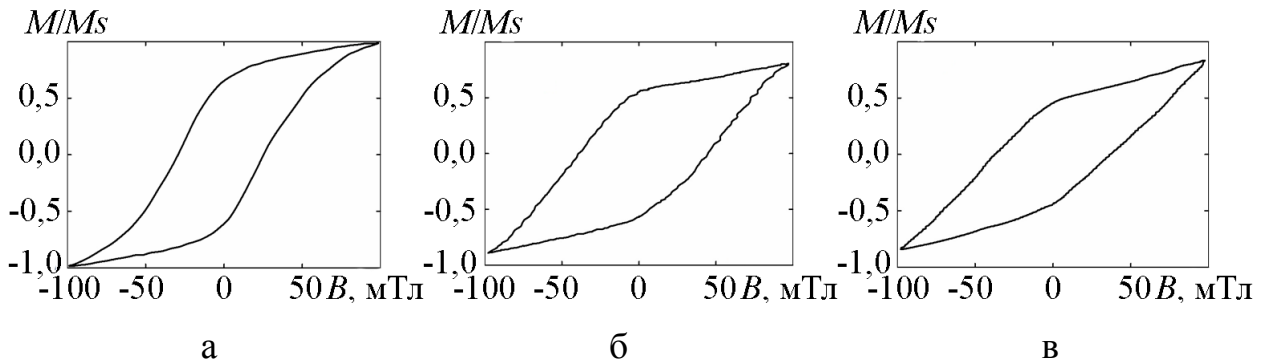


Рис. 4.9. МОКЕ-залежності від  $\text{Co}(1,6)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а),  $\text{Co}(2,8)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (б) та  $\text{Co}(3,9)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (в) після відпалювання до  $T_g = 1050$  К

Залежності на рис. 4.9 б, в мають схожу форму. Дослідження морфології цих зразків за допомогою АСМ показали, що в них після термообробки утворились нерівномірні острівцеві структури довільної форми. Наноструктури мають дуже широкий розподіл за розміром (30–200 нм та 30–300 нм для зразків з початковою ефективною товщиною  $S_o$  2,8 та 3,9 нм відповідно). Великі розміри окремих острівців даються підстави вважати, що, на відміну від малих НЧ, відбувається їх розпад на домени.

До цього розглядувані наноструктури являли собою НЧ, які знаходились одна від одної на відстані  $l$  більшій за радіус частинок  $R$  та мали широкий розподіл за розміром. В ході експериментів були отримані масиви щільно розташованих НЧ з відносно вузьким розподілом за розмірами. На рис. 4.10 наведені МОКЕ-залежності від тонких шарів  $\text{Co}$  (початкова ефективна товщина  $S_o = 1,5$  та 1,8 нм) до та після відпалювання до  $T_g = 1020$  К.

Розміри частинок складають  $4,5 \pm 2,5$  нм та  $5,1 \pm 2,5$  нм відповідно, а на АСМ-зображенні вони майже дотикаються одна до одної (АСМ-зображення

наведені на рис. 4.21). Не дивлячись на те, що на зображення впливає ефект конволюції, відстань між НЧ, все ж таки, значно менша, ніж у розглянутих раніше масивах НЧ. Як видно з рисунку, до відпалювання на МОКЕ-залежностях спостерігалась петля гістерезису, однак коерцитивність дорівнювала нулю. Відпалювання зразків призвело до появи коерцитивності. Форма кривих досить крута, залежність виходить на насичення при малих значеннях магнітного поля, що пов'язано із малим розміром частинок та вузьким розподілом за розміром.

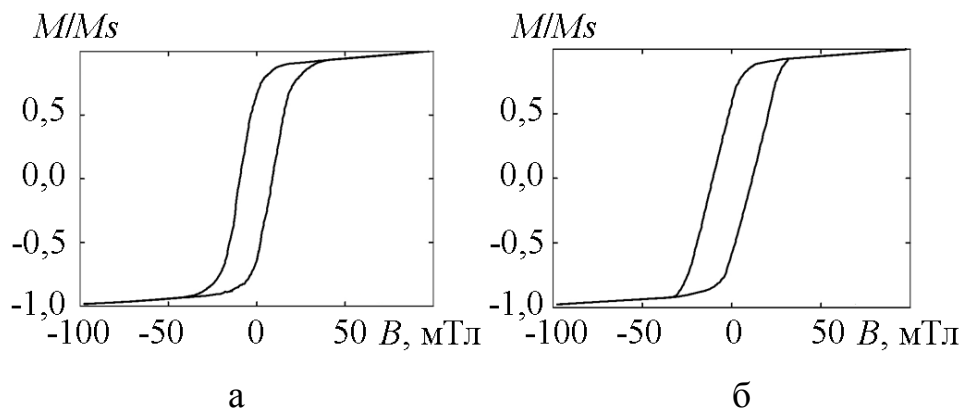


Рис. 4.10. МОКЕ-залежності від  $\text{Co}(1,5)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а),  $\text{Co}(1,8)/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (б) після відпалювання до  $T_g = 1020 \text{ K}$

Проведені дослідження МОКЕ в масивах НЧ  $\text{Co}$  з різними структурними характеристиками дозволили встановити кореляцію між структурно-фазовим станом і магнітооптичними властивостями. На рис. 4.11 наведена побудована за експериментальними даними узагальнююча залежність коерцитивної сили  $H_c$  від середнього ефективного радіусу  $r_{\text{сер}}$  масивів НЧ  $\text{Co}$ .

Залежність має характерну для феромагнітних НЧ форму. Спочатку спостерігається ріст  $H_c$ , що пов'язано із збільшенням розміру НЧ, а самі частинки зберігають однодоменну магнітну структуру. Максимального значення ( $\cong 28 \text{ мТл}$ ) коерцитивна сила набуває при  $r_{\text{сер}} \cong 10 \text{ нм}$ . При досягненні критичного розміру в НЧ починає зароджуватись доменна структура, чим і пояснюється подальше зменшення  $H_c$ .

Точки 1 та 2 на залежності відповідають масивам НЧ, отриманим в результаті відпалювання тонких шарів  $\text{Co}$  з початковою ефективною товщиною

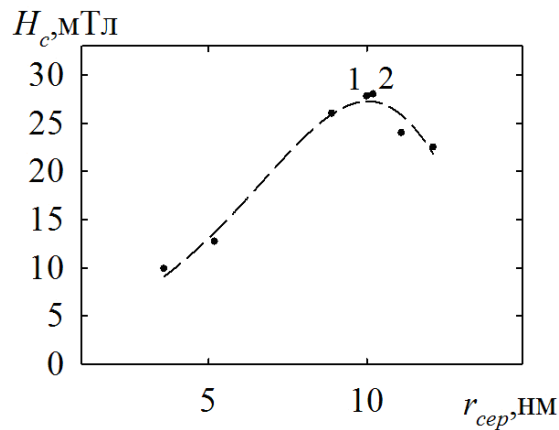


Рис. 4.11. Залежність величини коерцитивної сили  $H_c$  від середнього ефективного радіуса  $r_{сер}$  НЧ Со

1,6 та 2,5 нм відповідно. Хоча величина  $H_c$  масивів практично однакова, ефективний радіус НЧ складає  $11,4 \pm 7,2$  нм та  $19,8 \pm 16,1$  нм відповідно. Збільшення ширини розподілу НЧ за розміром (поряд із зменшенням їх кількості) є небажаним, оскільки призводить до зниження рівномірності розподілу на підкладці. В цілому можна заключити, що найкращі, з точки зору практичного застосування (наприклад, у магнітооптичних носіях інформації), результати отримані для масивів НЧ, сформованих при меншій початковій ефективній товщині Со 1,6 нм.

#### 4.3. Магнітооптичні властивості структур [Cu/т. р. (Co, Cu) + НЧ Со]/П [150, 173]

Велика увага до вивчення магнітних властивостей та фазових перетворень у плівкових системах на основі Cu та Co, в першу чергу, була викликана спостереженням у них явища гігантського магнітного опору, яке вже широко використовується у електроніці та сенсорній техніці. На даний час процеси фазоутворення як в багатошарових плівках на основі Cu та Co, так і в їх двокомпонентних гранульованих сплавах вивчені досить детально.

У загальному випадку гранульовані сплави на основі Cu і Co отримують пошаровою, або одночасною конденсацією компонент з подальшою термообробкою отриманих структур. Такий підхід має деякі недоліки. Сформовані



таким методом гранули Co випадковим чином розподіляються в матриці т. р., дуже складно контролювати їх форму та розмір. До того ж досить складно точно визначити фазовий склад отримуваних таким чином структур.

Альтернативою може бути підхід, в якому формування масиву магнітних НЧ Co та провідної матриці Cu здійснюється окремо. Однак слід відзначити, що кількість робіт, в яких використовується такий підхід залишається дуже обмеженою та носить фрагментарний характер [150].

Раніше у розділі 3 були наведені результати дослідження структурно фазового стану структур типу [матриця Cu + наночастинки Co]/П. Дані електроннографії свідчать про утворення безперервного ряду т. р. (Co, Cu) вже на стадії конденсації Cu.

Ця методика була апробована з використанням сформованих на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках масивів НЧ Co. Ансамблі частинок були сформовані термовідпалювання тонких шарів Co до  $T_e = 1200$  К (початкова ефективна товщина Co складала 1,5–3,5 нм). Матриця Cu була сконденсована методом термічного випаровування у вакуумі (ефективна товщина Cu = 20 нм). Для запобігання окисленню Cu зразки були вкриті тонким шаром Au (ефективна товщина 3 нм).

Дослідження МОКЕ були проведені в меридіальній геометрії вимірювання до та після формування матриці Cu. На рис. 4.12 для порівняння наведені МОКЕ-залежності до та після конденсації Cu, які свідчать про те, що в зразках з початковою ефективною товщиною шару Co 2,5–3,5 нм зберігається коерцитивність. Це свідчить про формування структури типу немагнітна матриця Cu/т. р. (Co, Cu) із вродженими НЧ Co (адже твердий розчин (Co, Cu) є парамагнетиком і не може викликати появу коерцитивності на залежностях). Поряд з цим спостерігалось зменшення амплітуди сигналу МОКЕ. Цей результат на перший погляд суперечить розглянутим раніше процесам фазоутворення в структурах на поліімідних підкладках – в них утворення твердого розчину (Co, Cu) відбувалось на стадії конденсації плівки Cu. Найбільш вірогідне утворення деякої його кількості і в даному випадку. Але наведені в розділі 3 дані ПЕМ- та АСМ-мікроскопії свідчать про різницю в

морфології наноструктур на ПІ та  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках – частинки на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  мають більші розмір. Це в свою чергу може бути причиною того, що на стадії конденсації твердий розчин утворюється лише у деякому поверхневому шарі НЧ Co і конденсаційно-стимульованої дифузії не достатньо для повного утворення т. р. (Co, Cu).

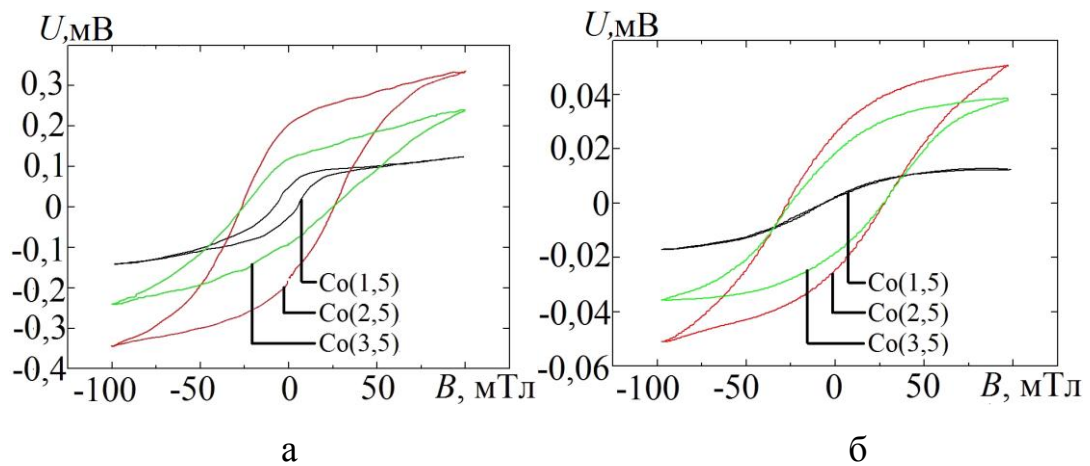


Рис. 4.12. МОКЕ-залежності від масивів НЧ  $\text{Co}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (початкова ефективна товщина Co 1,5–3,5 нм) після відпалювання до  $T_g = 1200$  К, до (а) та після (б) конденсації шару  $\text{Au}(3)/\text{Cu}(20)$

Зникнення коерцитивності у зразку з початковою ефективною товщиною Co 1,5 нм може бути пояснене утворенням більшої кількості твердого розчину (Co, Cu), адже за даними АСМ самі НЧ Co мають менші розміри.

Отримані результати свідчать про можливість створення структур типу  $[\text{Cu}/\text{т. р. (Co, Cu)} + \text{НЧ Co}]/\text{П}$  з використанням попередньо виготовлених двовимірних масивів НЧ Co. Безперечною перевагою такого підходу є можливість заздалегідь контролювати розміри магнітних НЧ та їх рівномірний розподіл в об'ємі плівки.

#### 4.4. Параметри та математична модель для розрахунку процесу перемагнічування ансамблів феромагнітних наночастинок [181]

На сьогоднішній день розроблено досить багато програм, які дозволяють моделювати процеси намагнічування наночастинок, тонких плівок та

масивних матеріалів. Серед найбільш популярних програмних пакетів безумовно слід виділити MuMag, magpar, oommf. Всі вони мають свою особливості та обмеження. Виходячи з того, що об'єктом дослідження є магнітні властивості двовимірних масивів однокомпонентних наночастинок Ni і Co та провівши аналіз літературних джерел, в яких на основі експериментальних даних здійснені теоретичні розрахунки магнітних властивостей масивів НЧ, нами був обраний програмний пакет The Object Oriented MicroMagnetic Framework (oommf) [191].

Під час чисельних розрахунків досліджуваній об'єкт розділяється на елементарні комірки кубічної форми та представляється програмою у вигляді сукупності магнітних диполів, які фізично створюються магнітними моментами атомів (рис. 4.13).

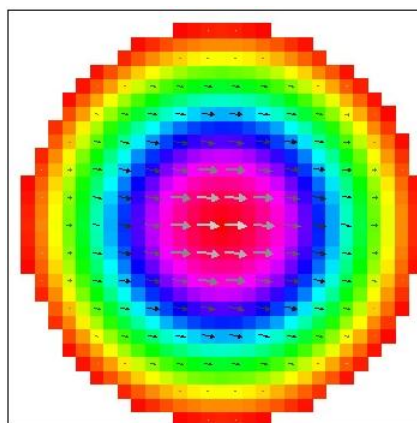


Рис. 4.13. Приклад візуалізації намагніченості НЧ Co. Стрілки вказують на напрямок магнітних моментів окремих комірок, на які розділена частинка

Динаміка поведінки феромагнітних частинок у змінному магнітному полі буде являти собою траєкторію руху до стану, в якому вони будуть мати найменшу енергію. При цьому на те, як реагує НЧ на зовнішнє магнітне поле впливає декілька типів енергії (які і враховуються при моделюванні у oommf): магнітостатична енергія, енергія обмінної взаємодії, системи у зовнішньому магнітному полі та кристалічної анізотропії.

Першим етапом проведення розрахунків є створення моделі досліджуваного об'єкта та встановлення умов експерименту. Для цього в oommf слугує спеціальна підпрограма mmProbEd. Спочатку необхідно задати

параметри, які характеризують магнітні властивості матеріалу. Щоб визначити місце кожної змінної у розрахунках необхідно крім обраних значень (з обґрунтуванням вибору) зробити короткий опис моделі, за якою вони будуть проводитись.

Як і більшість розроблених на сьогоднішній день програмних пакетів для моделювання мікромагнетизму, в основі математичного апарату oommf покладено феноменологічне рівняння Ландау-Лівшиця [136], яке визначає поведінку розподілу намагніченості під впливом зовнішнього магнітного поля  $H_{eff}$  і описує динаміку розподілу спінів в системі:

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

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

де  $\vec{M}$  – щільність магнітного моменту (намагніченість);

$\gamma$  – гіромагнітне співвідношення;

$M_s$  – намагніченість насичення;

$\vec{H}_{eff}$  – ефективне магнітне поле (використовується рівняння Брауна [192]);

$\alpha$  – параметр затухання Гільберта.

Ефективне поле знаходиться варіюванням щільності повної вільної енергії по вектору намагніченості:

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

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

де  $E_{tot}$ ,  $E_d$ ,  $E_{exch}$ ,  $E_{ext}$ ,  $E_{an}$  – повна вільна, магнітостатична енергії та енергії обмінної взаємодії, системи в зовнішньому магнітному полі, кристалічної анізотропії відповідно.

Складові частини повної енергії  $E_{tot}$  визначаються за наступними співвідношеннями:

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

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

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

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

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

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

$\vec{H}_{ext}$  – зовнішнє магнітне поле;

$K_1$  – константа кубічної анізотропії.

Параметри матеріалу встановлюються на першій сторінці підпрограми mmProbEd. Розглянемо їх більш детально.

Поле насичення. В базі даних oommf є табличні значення параметрів для деяких феромагнітних матеріалів, в тому числі ГЦК-Ni та ГЦП-Co. Величина  $M_s$  для Ni складає  $\cong 450 \times 10^3$  А/м і саме це значення було використане при моделюванні поведінки НЧ Ni у змінному магнітному полі. Що ж стосується Co, намагніченість насичення для кубічної та гексагональної має близьке значення (для масивного  $\alpha$ -Co вона складає  $\cong 1400 \times 10^3$  А/м). Однак як показали літературні дані для плівок ця величина дещо менша (1100–1300  $\times 10^3$  А/м). Намагніченість насичення НЧ ГЦК-Co була експериментально отримана в роботі [193] і склала 1139 А/м, тож при розрахунках було використане усереднене значення  $1200 \times 10^3$  А/м.

Параметр обмінної взаємодії,  $A$ . Ця величина розраховується за формулою

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

де  $J$  – обмінний інтеграл;

$S$  – атомний спіні;

$a$  – параметр кристалічної решітки матеріалу;

$z$  – ціле число, яке залежить від типу кристалічної решітки ( $z_{ГЦК} = 1$ ,  $z_{ОЦК} = 2$ ,  $z_{ГЦК} = 4$ ).

Для ГЦК-Ni та ГЦК-Co величина цього параметру складає  $\cong 0,9 \times 10^{-11}$  та  $\cong 2,8 \times 10^{-11}$  Дж/м відповідно.

Константа кристалографічної анізотропії. Ця секція в підпрограмі визначає тип, величину та просторове розташування напрямку кристалографічної анізотропії. Оскільки проведені раніше дослідження фазового складу масивів НЧ Co та Ni показали, що обидва матеріали після відпалювання мають кубічну фазу, для розрахунків була обрана кубічна анізотропія.

Значення  $K_I$  (позначення параметру в програмі) для ГЦК-Ni було взяте з бази даних ( $K_I = -5,7 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>). Складніша ж ситуація з ГЦК-Co. Модель цього матеріалу в базі відсутня, а дані з літературних джерел досить сильно відрізняються (величина варіюється від  $2,5 \times 10^4$  до  $2,5 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> і навіть більше). При розрахунках  $K_I$  було прийняте як  $2,5 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>.

Оскільки досліджувані структури являють собою масиви НЧ, вісі анізотропії частинок в цілому можуть розташовуватись в будь-якому напрямку в площині вимірювання з рівною вірогідністю. Тому замість конкретного напрямку був обраний рівномірний розподіл розташування вісей анізотропії в площині магнітного поля.

Параметр затухання. Останній параметр, який задається для матеріалу – параметр затухання  $\alpha$ . Його фізичний зміст полягає в тому, що за його відсутності система ніколи не досягне стану рівноваги у якому намагніченість буде паралельна локальному полю. У роботі [194] було показано, що форма петель гістерезису ансамблів довільно розташованих феромагнітних НЧ з кубічною анізотропією практично не залежить від значення цього параметру (принаймні в широкому діапазоні  $\alpha = 0,1-1$ ). Тому це значення бралось за замовчуванням (0,5).

Після того, як були задані фізичні параметри розрахунку, необхідно було створити геометричні моделі досліджуваних структур. В базі oomtf є вбудовані геометричні моделі для простих фігур, таких як коло, еліпс, еліпсоїд та інш. Найбільш підходяща модель для досліджуваних НЧ Ni та Co – еліпсоїд.

Однак вона описує одиничну частинку, а не ансамбль. Тому був використаний підхід, у якому маска (геометрична модель) створювалась на основі АСМ-зображень наноструктур. Для створення моделі використовувались області зображень від  $100 \times 100$  до  $400 \times 400$  мкм в залежності від морфології конкретного зразка.

Маска `o0mmf` являє собою чорно-білий рисунок формату `*.bmp`. Чорним кольором позначаються ділянки з максимальною товщиною магнітного матеріалу, а білим – на яких матеріал відсутній. Розподіл матеріалу вздовж вісі  $z$  (об'ємна форма) задається створенням градієнту кольору від білого до чорного. На рис. 4.15 наведений приклад АСМ-зображення масиву НЧ Ni та створеної на його основі маски для проведення розрахунків.

Як було зазначено у розділі 3, розміри частинок на АСМ-зображенні збільшені відносно реальних. Тому нами також були створені маски, які враховують вплив ефекту конволюції і здійснене порівняння результату розрахунків з експериментальними даними МОКЕ.

Після створення маски отримане зображення завантажується у відповідній секції `mmProbEd`. Також проводиться масштабування – задаються розміри зразка в напрямках  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Вибором відношення цих величин можна варіювати форму частинок від приблизно сферичної до еліптичної. Останній параметр, що задавався – розмір елементарної комірки. Чим менша комірка, тим гладша форма об'єкту і тим більше обчислювальних ресурсів необхідно для проведення розрахунку. При моделювання розмір комірки приймався рівним 1 або 2 нм (мінімально можливе значення 1 нм).

В секції параметрів експерименту задавалася траєкторія зміни магнітного поля. Це здійснюється за допомогою матриці, елементи якої задають початкове та кінцеве значення магнітного поля та його напрямки. Оскільки МОКЕ-залежності були отримані для магнітного поля в межах  $\pm 100$  мТл, саме ці значення задавались як мінімальне та максимальне при моделюванні.

Створена модель завантажувалась у підпрограму `mmSolve2D`, яка проводить розрахунки за розглянутою раніше математичною моделлю та виводить результати в таблиці даних і підпрограми візуалізації `mmGraph`, `mmDisp`.

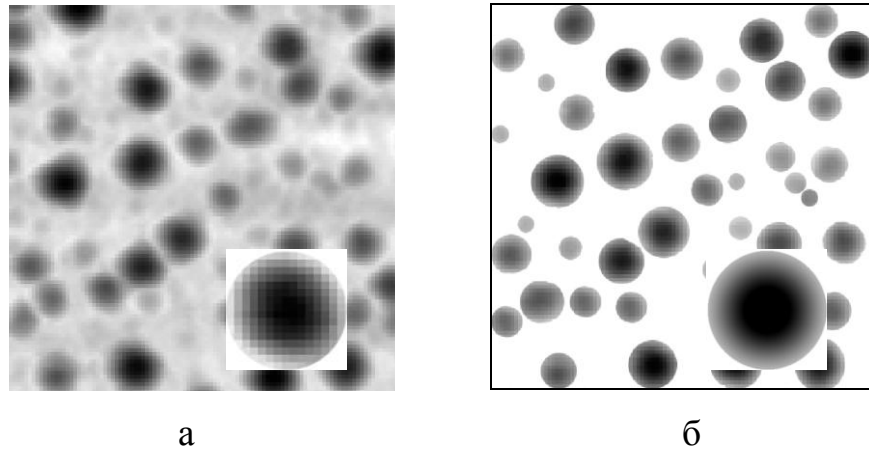


Рис. 4.15. АСМ-зображення масиву НЧ Co (а) та відтворена на його основі модельна маска (б) для проведення розрахунків

#### 4.5. Результати моделювання процесу намагнічування ансамблів НЧ Ni та Co у змінному магнітному полі [181]

Раніше у п 3.4 були розглянуті моделі та наведені результати розрахунків реальних розмірів НЧ за АСМ-зображеннями із урахуванням впливу ефекту конволюції. Тож для їх апробації були обрані масиви НЧ Ni і Co круглої форми з різними параметрами морфології.

На рис. 4.16 наведена ділянка АСМ-зображення масиву НЧ Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si та відтворені за нею маски для моделювання. Середні розмір НЧ до та після обробки зображення складає 26,3 та 7,2 нм відповідно. Середня висота частинок  $h_{сер} = 5,4$  нм. Як видно із рис. 4.14 б, в, після розрахунків за співвідношеннями (3.1), (3.2) відбулося значне зменшення НЧ та збільшення відстані між ними. Розглянемо як це впливає на результати моделювання.

На рис. 4.17 наведені експериментальна МОКЕ та змодельовані за різними масками криві магнітного гістерезису. Залежність на рис. 4.17 б за формою і величиною поля насичення близька до експериментальної залежності, проте одразу помітне значно менше значення коерцитивної сили. Відтворені за АСМ-зображенням НЧ на масках до обробки завдяки великому відношенню діаметра  $D$  до висоти  $h$  мають форму наближену до плоского циліндра. Коерцитивність НЧ буде зростати при зменшенні цього відношення та наближенні до сферично



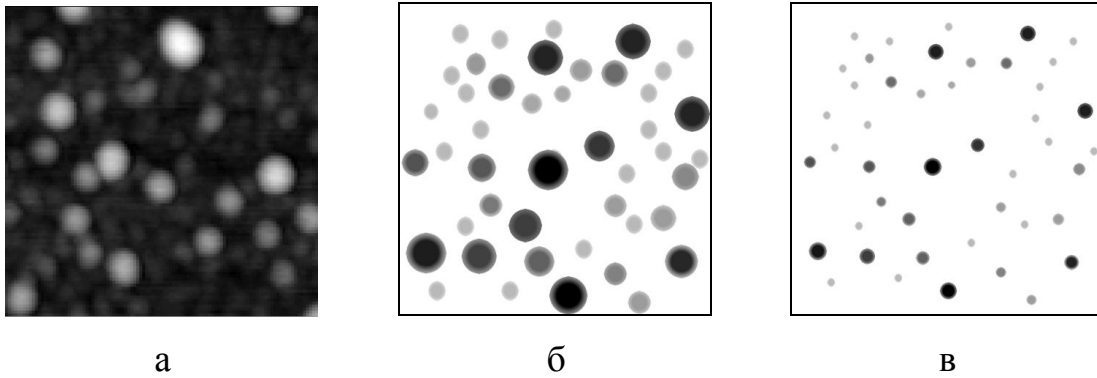


Рис. 4.16. Ділянка АСМ-зображення масиву НЧ Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si (а) розміром 400×400 нм та відтворені модельні маски до (б) та після (в) обробки

Після обробки маски (рис. 4.16 в) змодельована крива гістерезису добре співпадає за формою, величиною поля насичення  $M_s$  та коерцитивної сили  $H_c$  з експериментальною. Тож можна говорити про доцільність застосування запропонованої методики оцінки розмірів НЧ в даному випадку.

Аналогічні розрахунки були проведені для масиву НЧ Ni з початковою ефективною товщиною Ni 3,7 нм. Масив НЧ має подібну до попереднього морфологію, але розміри НЧ дещо більші: середній ефективний радіус НЧ  $r_{сер} = 8,0$  нм (27,7 нм до обробки), а їх середня висота  $h_{сер} = 4,4$  нм. Отримана експериментально залежність МОКЕ та результати моделювання кривих магнітного гістерезису наведені на рис. 4.18. Як і для попереднього зразка форма змодельованої залежності (рис. 4.18 б) схожа з формою експериментальної, однак величина коерцитивної сили  $H_c$  практично дорівнює нулю.

Після обробки маски моделювання дає значно кращі результати і в цілому розрахункова та експериментальна криві гістерезису за величиною  $M_s$ ,  $H_c$  та формою співпадають.

Для моделювання гістерезису масивів НЧ Co були обрані зразки з відносно великою (рис. 4.19 а) та малою (рис. 4.21 а) відстанню між НЧ. Модельні маски та результати моделювання петель магнітного гістерезису. Якщо для масивів НЧ Ni при розрахунках за вихідними масками спостерігалась деяка кореляція між формою розрахункових та експериментальних залежностей, то для НЧ Co очевидне повне невідповідність розрахункової кривої експериментальні

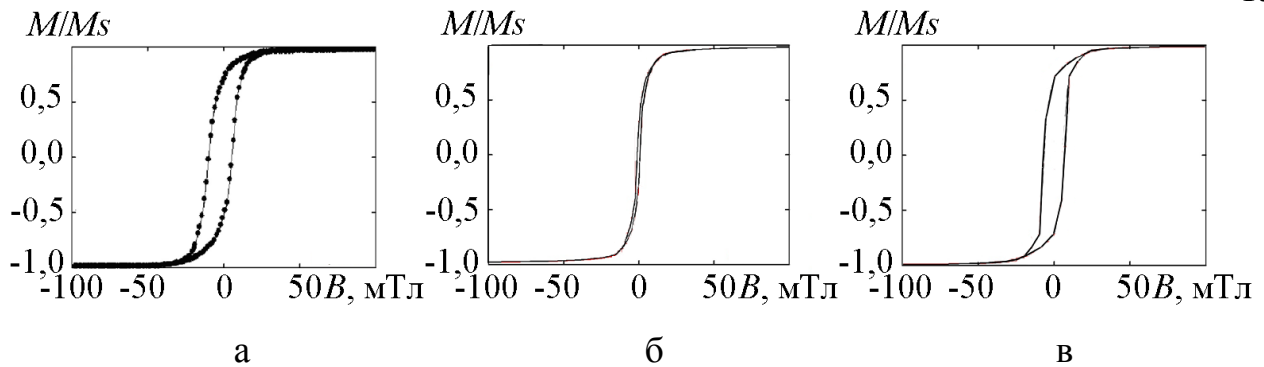


Рис. 4.17. Гістерезис МОКЕ масиву НЧ Ni ( $r_{cep} = 7,2$  нм,  $h_{cep} = 5,4$  нм) на  $Si_3N_4/Si$ -підкладці (а), розраховані без (б) та з (в) урахуванням ефекту конволюції магнітні залежності

(рис. 20 а, б; 22 а, б). Обробка масок дозволила досягти доброго співпадіння теорії з експериментом (рис. 20 в, 22 в).

Слід також відмітити, що на більшості змодельованих петель гістерезису спостерігались ділянки нерівномірної зміни намагніченості, як це можна бачити на прикладі залежності на рис. 4.20 б. Це пояснюється наступним. Якщо розглянути масив НЧ на великій площі підкладки, частинки в ньому будуть мати з деяким надмалим кроком безперервний розподіл за розміром. При зменшенні розглядуваної ділянки масиву зростає ступінь дискретності розміру частинок. Оскільки величина зовнішнього магнітного поля, при якому відбувається поворот напрямку магнітного моменту безпосередньо залежить від розміру НЧ - це призводить до появи різких перепадів на кривій намагнічування (оскільки величина поля перемикання залежить від розміру НЧ). Підсумовуючи отримані результати слід відмітити наступне. Запропонована методика оцінки реального розміру НЧ хоча і показала добрі результати, такий підхід у поєднанні з моделюванням за теоріями Ландау-Лівшиця та Брауна дає можливість зробити в більшій мірі якісне, ніж кількісне прогнозування петель магнітного гістерезису масивів НЧ. Оскільки при обробці масок за співвідношеннями (3.3), (3.4) використовувались паспортні дані про величину радіусу вістря голки  $r$  та кута при її вершині  $\theta$ , для підвищення точності розрахунків необхідне проведення додаткових досліджень геометричних параметрів вістря зонду.

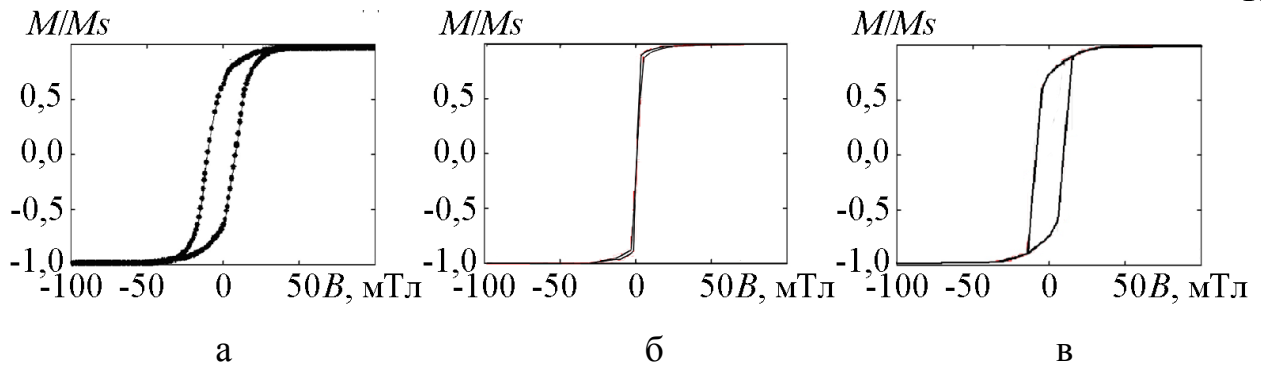


Рис. 4.18. Гістерезис МОКЕ масиву НЧ Ni ( $r_{сер} = 8,0$  нм,  $h_{сер} = 4,4$  нм) (а) на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці (а), розраховані без (б) та з (в) урахуванням ефекту конволюції магнітні залежності

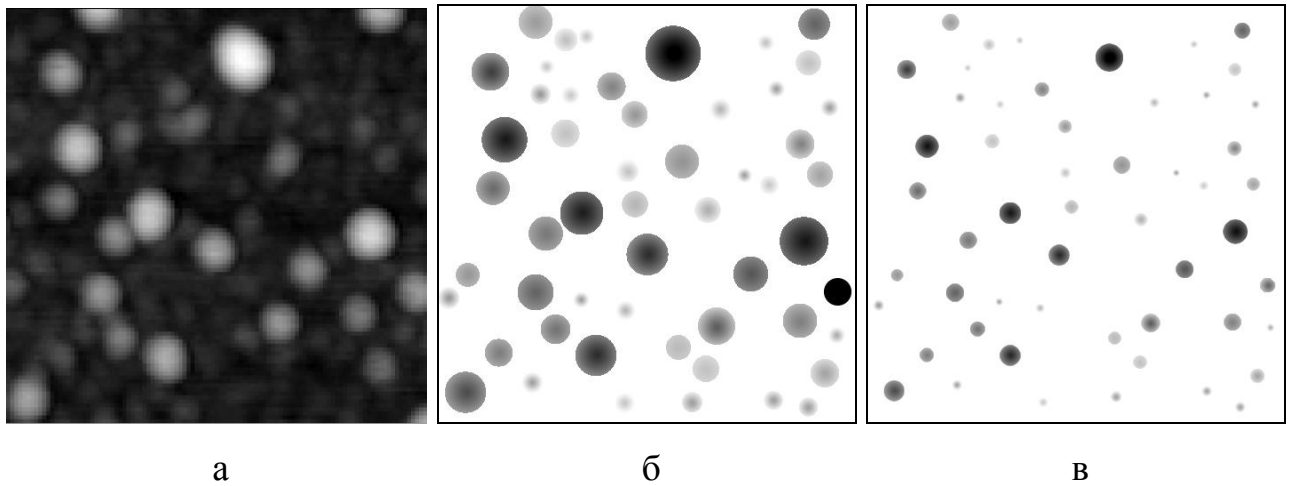


Рис. 4.19. Ділянка АСМ-зображення масиву НЧ Co/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а) розміром  $400 \times 400$  нм та відтворені модельні маски до (б) та після (в) обробки

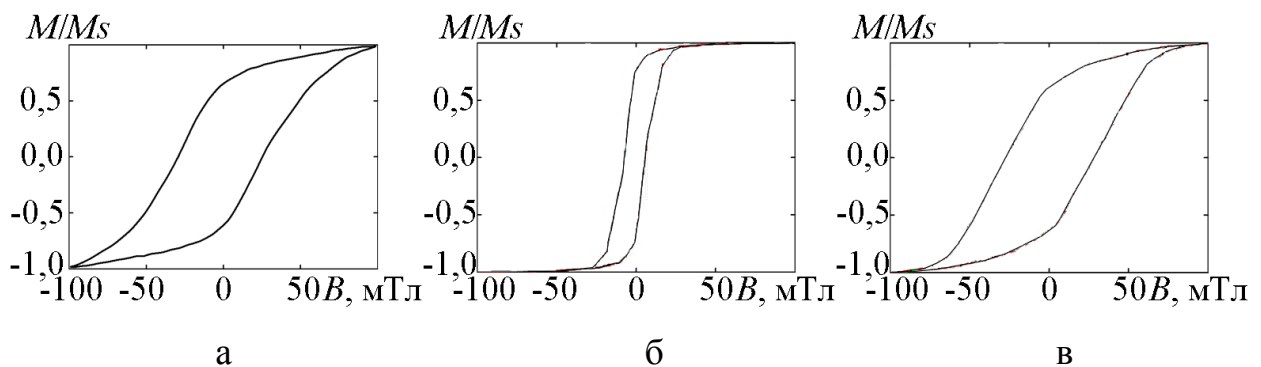


Рис. 4.20. Гістерезис МОКЕ масиву НЧ Co ( $r_{сер} = 10,0$  нм,  $h_{сер} = 4,9$  нм) (а) на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці (а), розраховані без (б) та з (в) урахуванням ефекту конволюції магнітні залежності

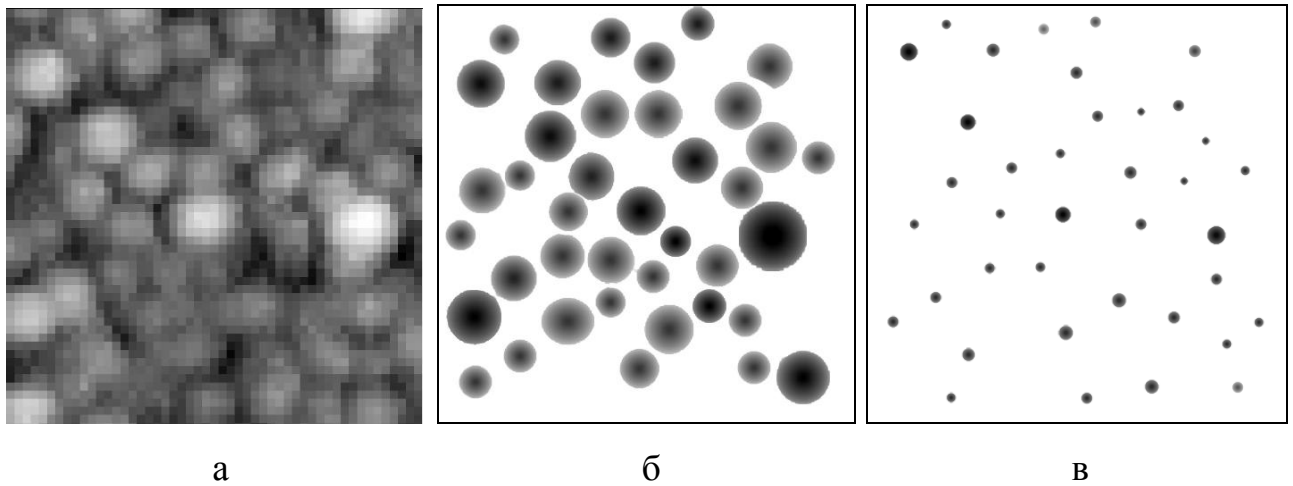


Рис. 4.21. Ділянка АСМ-зображення масиву НЧ  $\text{Co}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  (а) розміром  $200 \times 200$  нм та відтворені модельні маски до (б) та після (в) обробки

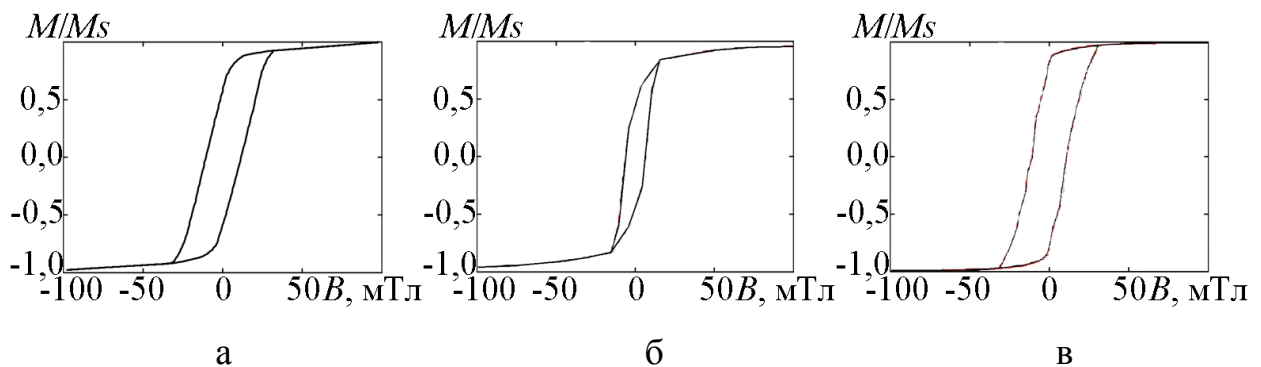


Рис. 4.22. Гістерезис МОКЕ масиву НЧ  $\text{Co}$  ( $r_{\text{сер}} = 5,2$  нм,  $h_{\text{сер}} = 3,6$  нм) (а) на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладці (а), розраховані без (б) та з (в) урахуванням ефекту конволюції магнітні залежності

#### 4.6. Оптичні властивості масивів НЧ Со [180, 181]

Як уже було зазначено раніше, еліпсометрія є дуже точним методом, який за оптичними характеристиками дозволяє не тільки визначити товщину окремих шарів плівки, а й виявити наявність проміжних шарів. Поряд з цим існують деякі особливості при застосуванні цього методу для вивчення масивів НЧ. Зокрема завдяки існуванню проміжків між частинками оптичні показники ( $n$  і  $k$ ) таких наноструктур будуть являти собою деяке ефективне значення, яке буде залежати від параметрів матеріалу НЧ, їх форми та щільності розташування, оптичних параметрів середовища, в якому проводяться вимірювання.

Розглянуті в розділі 3 масиви НЧ Со і Ні здебільшого являли собою частинки, що знаходились на відносно великій відстані, тож на зображення чітко розрізнялися як окремі об'єкти. В ході експериментів також були отримані НЧ Со з великою щільністю розташування, які на АСМ-зображенні майже дотикались (рис. 4.21). В такому випадку досить складно визначити чи повністю зонд АСМ заглиблюється між частинками і чи відповідає вимірювана висота об'єктів дійсності.

Точне визначення висоти НЧ має велике значення зокрема при моделювання їх поведінки у змінному магнітному, адже магнітні властивості НЧ дуже залежать від їх форми. Так при переході від сферичної форми до витягнутої у горизонтальній площині, при деяких граничних значеннях змінюється механізм перемагнічування і у частинці можуть виникати магнітні вихори.

Для зображених на рис. 4.21 масивів НЧ Со методом еліпсометрії були проведені вимірювання амплітуди  $\Psi$  та фазового зсуву  $\Delta$  до та після відпалювання зразків. За даними АСМ середня висота частинок  $h_{сер}$  була визначена як 3,3 та 3,6 нм для першого та другого зразка відповідно.

Для того, щоб розразувати оптичні константи матеріалів та товщину окремих шарів, було використане програмне забезпечення [195], в якому за експериментальними значеннями  $\Psi$  та  $\Delta$  за допомогою генетичного алгоритма

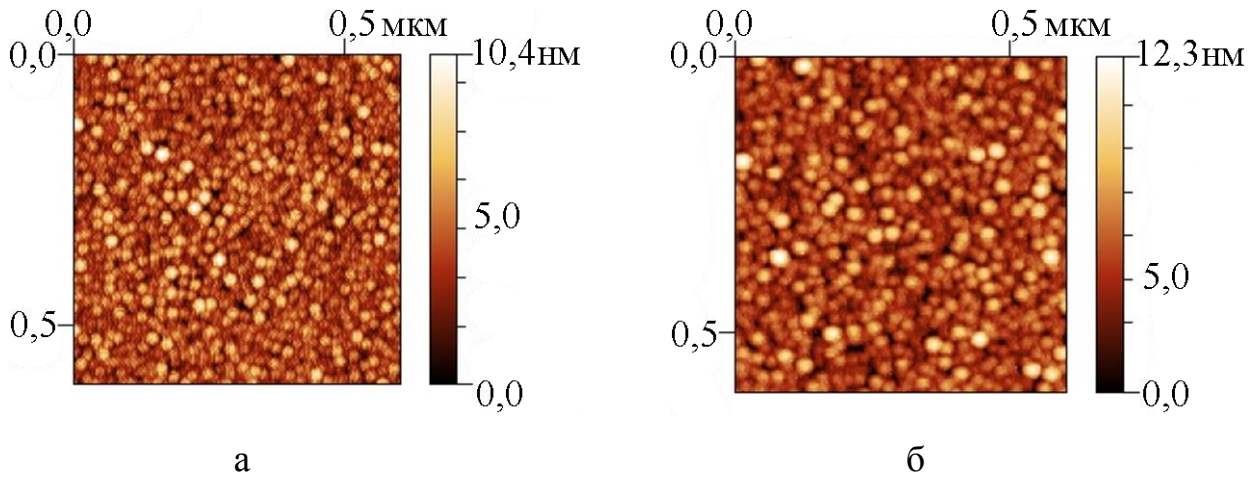


Рис. 4.21. АСМ-зображення масивів НЧ на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ -підкладках, отриманих відпалюванням тонких шарів  $\text{Co}$  з початковою ефективною товщиною 1,5 (а) та 1,8 нм (б) до  $T_g = 1020 \text{ K}$

розв'язується обернена задача еліпсометрії. В програмі для розв'язання оберненої задачі використовується модель Паратта, в якій залежність між оптичними параметрами шару та параметрами еліптично-поляризованого світла встановлюється на основі співвідношень Френеля.

Згідно використаної для розрахунків моделі зразки являли собою тришарові структури. Оскільки використаний для дослідження оптичних властивостей спектроскопічний еліпсометр дозволяв отримати значення кутів  $\Psi$  та  $\Delta$  на великому проміжку довжин хвиль поляризованого світла  $\lambda$ , чисельні розрахунки проводились при 10 значеннях  $\lambda$ . Для кожного значення  $\lambda$ ,  $\Psi$  та  $\Delta$  проводилось 3–4 цикли обчислень, а результуючі значення оптичних параметрів та товщини шарів отримувались усередненням масиву розрахованих даних були усереднені.

У результаті розрахунків (числові дані наведені у табл. 4.1), були визначені оптичні параметри масивів НЧ  $\text{Co}$ , шару  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  та товщини окремих шарів. Для нітриду кремнію товщина за результатами розрахунків склала  $294,8 \pm 0,3 \text{ нм}$ . Розрахований коефіцієнт згасання  $k$  відповідає табличному значенню ( $-0,0014$ ), поряд з цим визначений коефіцієнт відбиття  $n$  має дещо менше значення ( $4,041 \pm 0,013$  замість табличного  $3,874$ ). Розраховані оптичні константи для шарів, як до, так і після відпалювання майже співпадають з

Таблиця 4.1.

Результати розрахунків оптичних параметрів тонких шарів та масивів НЧ Со на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si-підкладках

Матеріал шару	Табличні дані		Товщина кварц	Середня висота рельєфу за АСМ	Розрахункові дані з використанням ГА		
	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>d</i> , нм	<i>h<sub>сер</sub></i> , нм	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>d</i> , нм
Co(1,5)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si, $\Delta_{екс} = -58,771$ , $\Psi_{екс} = 37,427$							
Co	2,213	4,171	1,5	–	2,260	4,011	3,1
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,021	0	–	–	2,070	0	294,5
Si	3,874	-0,015	–	–	4,028	-0,014	∞
Co(1,8)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si, $\Delta_{екс} = -59,754$ , $\Psi_{екс} = 34,872$							
Co	2,213	4,171	1,8	–	2,252	4,093	3,2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,021	0	–	–	2,072	0	294,5
Si	3,874	-0,015	–	–	4,054	-0,014	∞
Co(1,5)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si ( $T_{\theta} = 1020$ К), $\Delta_{екс} = -58,926$ , $\Psi_{екс} = 37,796$							
Co	2,213	4,171	1,5	3,3	2,264	4,187	3,5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,021	0	–	–	2,071	0	294,5
Si	3,874	-0,015	–	–	4,039	-0,015	∞
Co(1,8)/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si ( $T_{\theta} = 1020$ К), $\Delta_{екс} = -59,388$ , $\Psi_{екс} = 34,735$							
Co	2,213	4,171	1,8	3,6	2,293	4,218	3,7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,021	0	–	–	2,072	0	295,1
Si	3,874	-0,015	–	–	4,036	-0,014	∞

табличними:  $n = 2,272 \pm 0,02$  (табличне 2,213) та  $k = 4,114 \pm 0,104$  (табличне 4,171). Визначені товщини даними еліпсометрії товщини шарів Co добре корелюють з даними АСМ. Для першого зразка розрахована товщина Co складає 3,51 нм (за даними АСМ 3,3 нм), а для другого 3,66 нм (за даними АСМ 3,6 нм).

#### **Висновки до розділу 4**

1. Проведені дослідження магнітооптичного ефекту Керра в масивах НЧ Ni і Co на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  показали, що частинки знаходяться у феромагнітному, а не суперпарамагнітному стані. Поведінка частинок в зовнішньому магнітному полі та форма кривих МОКЕ-залежать від морфології масивів НЧ. При таких малих розмірах 10–40 нм мікромагнітна структура зразків переважно визначається силами обмінної та магнітостатичної взаємодії.

2. Дослідження МОКЕ в масивах НЧ Co із конденсованим шаром Si свідчать про формування в них структур типу немагнітна матриця із впровадженими магнітними НЧ.

3. Результати чисельного моделювання кривих намагнічування масиву НЧ Co і Ni з використанням співвідношень Ландау-Лівшиця та Брауна показали добре співпадіння розрахункових залежностей з експериментальними даними МОКЕ та можливість застосування цих моделей. Добра кореляція спостерігається лише при зміні геометричної моделі зразка з урахуванням впливу збільшення розмірів частинок на АСМ-зображенні явищем конволюції. Цей факт підтверджує правильність обраних у п. 3.3 моделей та необхідність урахування конволюції при моделюванні.

4. Результати розрахунку оптичних констант масивів НЧ Co за даними спектроскопічної еліпсометрії показали відповідність цих показників табличним значенням, а розрахована товщина масивів добре узгоджується із отриманими попередньо за допомогою АСМ-даними.



## ВИСНОВКИ

1. Вибором режимів термодиспергування, методами просвітлювальної електронної та атомно-силової мікроскопії встановлено оптимальні умови для формування масивів НЧ Ni і Co 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 Co. При відпалюванні плівок із початковою ефективною товщиною 1,5–2,0 нм до  $T_e \cong 700$  К (Ni) та  $T_e \cong 900$  К (Co) відбувається перехід від суцільної ультрадисперсної структури до масиву НЧ. Збільшення  $T_e$  призводить до поступового незначного зростання  $r_{сер}$  НЧ із збереженням характеру розподілу за розміром. Оптимальна швидкість нагрівання становить 50 К/хв при часі відпалювання 1 год. Отримані НЧ Ni і Co мають ГЦК-фазу;

– уперше проаналізовано вплив матеріалу підкладки на морфологію свіжосконденсованих та відпалених тонких шарів. Свіжосконденсовані на П-підкладки плівки Ni і Co суцільні при ефективній товщині 1,5 нм і більше, в той час як перехід до суцільної структури в шарах на  $Si_3N_4/Si$ - та  $Al_2O_3$ -підкладках відбувається при ефективній товщині 5–7 нм. При однаковій ефективній товщині та режимі відпалювання середній розмір НЧ на  $Si_3N_4/Si$ -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 електронограм свідчать про утворення т. р. (Ni, Cu) і (Co, Cu) при конденсації шару

Cu на масиви НЧ Ni/П і Co/П, отримані методом термодиспергування. При конденсації Cu на масиви НЧ Co/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 розрахунковими магнітними залежностями та експериментальними даними МОКЕ.

5. Методом еліпсометрії проведені дослідження оптичних властивостей тонких шарів Co на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ning L. Preparation and magnetic behavior of carbon-encapsulated iron nanoparticles by detonation method / L. Ning, L. Xiaojie, W. Xiaohong, Y. Honghao, M. Fei, S. Wei // *Compos. Sci. Technol.* – 2009. – V. 69, № 15–16. – P. 2554–2558.
2. Ning L. Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method / L. Ning, L. Xiaojie, W. Xiaohong, Y. Honghao, Z. Chengjiao, W. Haitao // *Carbon.* – 2010. – V. 48, № 13. – P. 3858–3863.
3. Cao C. Synthesis and characterization of Fe/C core–shell nanoparticle / C. Cao, Z. Ma, C. Ma, W. Pan, Q. Liu, J. Wang // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 88. – P. 61–64.
4. Sun G. Synthesis of carbon-coated iron nanoparticles by detonation technique / G. Sun, X. Li, Q. Wang, H. Yan // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – V. 45, № 5. – P. 519–522.
5. Ning L. Synthesis and characteristic of carbon-encapsulated ferronickel nanoparticles by detonation decomposition of doping with nitrate explosive precursors / L. Ning, L. Xiaojie, S. Yuling, W. Xiaohong // *J. Alloy. Compd.* – 2010. – V. 505, № 1. – P. 352–356.
6. Luo N. Systematic study of detonation synthesis of Ni-based nanoparticles / N. Luo, K. X. Liu, X. Li, H. Shen, S. Y. Wu, Z. Fu // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 210, № 1. – P. 114–119.
7. Sun G. A simple detonation technique to synthesize carbon-coated cobalt / G. Sun, X. Li, Y. Zhang, X. Wang, D. Jiang, F. Mo // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 473, № 1–2. – P. 212–214.
8. Lee C.-S. Dispersion control of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using a mixed type of mechanical and ultrasonic milling / C.-S. Lee, J.-S. Lee, S.-T. Oh // *Mater. Lett.* – 2003. – V. 57, № 18. – P. 2643–2646.
9. Chen D. One-step Synthesis of Zinc ferrite Nanoparticles by Ultrasonic Wave-Assisted Ball Milling Technology/ D. Chen, L. Li, J.-H. Wang // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39, № 4. – P. 4669–4672.
10. Ding J. Structure and magnetic properties of ultrafine Fe powders by mechanochemical processing / J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, R. Street // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – V. 162, № 2–3. – P 271–276.

11. Ding J. Hematite powders synthesized by mechanochemical processing / J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 8, № 6. – P. 739–747.
12. Ding J. Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical processing / J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, R. Street // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1996. – V. 29, № 9. – P. 2365–2369.
13. Ding J. Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process / J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, R. Street // *J. Alloys Compd.* – 1996. – V. 234, № 2. – P. L1–L3.
14. Kim J.H. Co nanoparticle monolayer prepared by multiple diffusive incorporations onto a pre-existing nanoparticle template / J.H. Kim, J. Kim, C.K. Kim, C.S. Yoon // *Coll. Surf. A.* – 2007. – V. 293, № 1–3. – P. 101–104.
15. Lim S.K. Fabrication of Ni nanoparticles by selective oxidation of permalloy thin film during imidization of polyamic acid / S.K. Lim, C.S. Yoon, C.K. Kim // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 810–811.
16. Kim J.H. Synthesis of monolayered Ni–Fe alloy nanoparticles based on nanotemplate approach / J.H. Kim, J. Kim, S.K. Lim, C.K. Kim, C.S. Yoon // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310, № 2. – P. 2402–2404.
17. Nedyalkov N.N. Laser annealing of bimetal thin films: A route of fabrication of composite nanostructures / N.N. Nedyalkov, R. Nikov, A.Og. Dikovska, P. A. Atanasov, G. Obara, M. Obara // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258, № 23. – P. 9162–9166.
18. Imamova S. Near field properties of nanoparticle arrays fabricated by laser annealing of thin Au and Ag films / S. Imamova, N. Nedyalkov, A. Dikovska, P. Atanasov, M. Sawczak, R. Jendrzewski, G. Sliwinski, M. Obara // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257, № 2. – P. 1075–1079.
19. Баранчиков А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // *Успехи химии.* – 2007. – Т.76, № 2. – С. 147–168.
20. Bang J.H. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials / J.H. Bang, K.S. Suslick // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 1039–1059.

21. Park J.E. Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound / J.E. Park, M. Atobe, T. Fuchigami // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – V. 13. – P. 237–241.
22. Hyeon T. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts / T. Hyeon, M. Fang, A. Cichowlas, K. Suslick // *Mater. Sci. Eng., A.* – 1995. – V. 204. – P. 186–192.
23. Bellissent R. Structural properties of amorphous bulk Fe, Co and Fe-Co binary alloys / R. Bellissent, G. Galli, T. Hyeon, S. Magazu, D. Majolino, P. Migliardo, K.S. Suslick // *Phys. Scr.* – 1995. – V. 57. – P. 79–83.
24. Shafi K.V. P. M. Sonochemical preparation and characterization of nanosized amorphous Co–Ni alloy powders / K.V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8, № 3. – P. 769–773.
25. Shafi K.V. P. M. Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys / K.V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R.B. Goldfarb, I. Felner // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 81, № 10. – P. 6901–6905.
26. Lo J.-C. A new crucible design of the arc-discharge method for the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles/ J.-C. Lo, J.-C. Lu, M.-H. Teng // *Diam. Relat. Mater.* – 2011. – V. 20, № 10. – P. 330–333.
27. Chiu C.-C. A novel high efficiency method for the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles/ C.-C. Chiu, J.-C. Lo, M.-H. Teng // *Diam. Relat. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 179–183.
28. Li S.-S. Synthesis of carbon encapsulated non-ferromagnetic metal nanoparticles / S.-S. Li, J.-C. Lu, M.-H. Teng // *Diam. Relat. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 88–92.
29. Teng M.-H. Using diamond as a metastable phase carbon source to facilitate the synthesis of graphite encapsulated metal (GEM) nanoparticles by an arc-discharge method / M.-H. Teng, S.-W. Tsai, C.-I Hsiao, Y.-D. Chen // *J. Alloy. Compd.* – 2007. – V. 434–435. – P. 678–681.
30. Ausanio G. Effects of substrate temperature on nanoparticle-assembled Fe films produced by ultrafast pulsed laser deposition / G. Ausanio, V. Iannotti, S. Amoroso, X. Wang, C. Aruta, M. Arzeo, R. Fittipaldi, A. Vecchione, R. Bruzzese, L. Lanotte // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258, № 23. – P. 9337–9341.

31. Moras K. Production and characterisation of magnetic nanoparticles produced by laser evaporation for ferrofluids / K. Moras, R. Schaarschuch, W. Riehemann, S. Zinoveva, H. Modrow, D. Eberbeck // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V. 293, № 1. – P. 119–126.
32. Gingery D. Formation of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes by thermal evaporation / D. Gingery, P. Buhlmann // *Carbon.* – 2008. – V. 46, № 14. – P. 1966–1972.
33. Kibis L.S. The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen / L.S. Kibis, A.I. Stadnichenko, E.M. Pajetnov, S.V. Koscheev, V.I. Zaykovskii, A.I. Boronin // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257, № 2. – P. 404–413.
34. Song A.J. Preparation and growth of Ni–Cu alloy nanoparticles prepared by arc plasma evaporation / A.J. Song, M.Z. Ma, W.G. Zhang, H.T. Zong, S.X. Liang, Q.H. Hao, R.Z. Zhou, Q. Jing, R. P. Liu // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. № 10–P. 1229–1231.
35. Borysiuk J. Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis / J. Borysiuk, A. Grabias, J. Szczytko, M. Bystrzejewski, A. Twardowski, H. Lange // *Carbon.* – 2008. – V. 46, № 13. – P. 1693–1701.
36. Vahlas C. Principles and applications of CVD powder technology / C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G.N. Angelopoulos // *Mater. Sci. Eng.* – 2006. – V. 53, № 1–2. – P. 1–72.
37. Normand F.L. Aligned carbon nanotubes catalytically grown on iron-based nanoparticles obtained by laser-induced CVD / F.L. Normand, C.S. Cojocar, O. Ersen, P. Legagneux, L. Gangloff, C. Fleaca, R. Alexandrescu, F. Dumitrache, I. Morjan // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 254, № 4. – P. 1058–1066.
38. Yoon O.J. Deposition of iron nanoparticles onto multiwalled carbon nanotubes by helicon plasma-enhanced, chemical vapor deposition / O.J. Yoon, S.M. Kang, S.M. Moon, J.K. Jung, I.S. Choi, K.R. Yoon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2007. – V. 353, № 11–12. – P. 1208–1211.

39. Ebara A. Structural study of graphite-encapsulated iron nanoparticles via chemical vapor deposition combined with spray method / A. Ebara, K. Kuramochi, T. Yamazaki, I. Hashimoto, K. Watanabe // *Carbon*. – 2007. – V. 45, № 4. – P. 898–902.
40. Somani S. P. Carbon nanocapsules encapsulating cobalt nanoparticles by pulsed discharge plasma chemical vapor deposition / S. P. Somani, P. R. Somani, M. Noda, M. Umeno // *Diam. Relat. Mater.* – 2008. – V. 17, № 4–5. – P. 576–580.
41. Yan J. One step synthesis of nanoparticles of cobalt in a graphitic shell anchored on graphene sheets / J. Yan, T. Wei, J. Feng, Z. Fan, L. Zhang, F. Wei // *Carbon*. – 2012. – V. 50, № 6. – P. 2356–2358.
42. Pan J. Enhanced nanoparticle formation by indentation and annealing on 2 MeV Cu ion-implanted SiO<sub>2</sub> / J. Pan, H. Wang, Y. Takeda, N. Umeda, K. Kono, H. Amekura, N. Kishimoto // *Vacuum*. – 2008. – V. 83, № 3. – P. 641–644.
43. Nakano S. Nanoparticle fabrication for micro total analysis system by using ion implantation and surface etching / S. Nakano, M. Ishizuka, Q. Wang, H. Ogiso // *Surf. Coat. Tech.* – 2004. – V. 187, № 3. – P. 167–171.
44. Iwasaki T. Vertically aligned carbon nanotube growth from Ni nanoparticles prepared by ion implantation / T. Iwasaki, S. Mejima, T. Koide, R. Morikane, H. Nakayama, T. Shinada, I. Ohdomari, H. Kawarada // *Diam. Relat. Mater.* – 2008. – V. 17, № 7–10. – P. 1443–1446.
45. Takahiro K. Well-ordered arranging of Ag nanoparticles in SiO<sub>2</sub>/Si by ion implantation / K. Takahiro, Y. Minakuchi, K. Kawaguchi, T. Isshiki, K. Nishio, M. Sasase, S. Yamamoto, F. Nishiyama // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258, № 19. – P. 7322–7326.
46. Chen D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review. *Solar Energ. Mat. Sol. C.* – 2001. – V. 68, № 3–4. – P. 313–336.
47. Reisfeld R. Innovative materials based on sol-gel technology / R. Reisfeld, T. Saraidarov // *Opt. Mater.* – 2006. – V. 28, № 1–2. – P. 64–70.
48. Livage J. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review / J. Livage, D. Ganguli // *Solar Energ. Mat. Sol. C.* – 2001. – V. 68, № 3–4. – P. 365–381.

49. Alagiri M. Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles / M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan, S. Ponnusamy // *Synthetic Met.* – 2011. – V. 161. – P. 1776–1780.
50. Eastoe J. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelle / J. Eastoe, M.J. Hollamby, L. Hudson // *Adv. Colloid Interfac.* – 2006. – V. 128–130. – P. 5–15.
51. Heshmatpour F. Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu) nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction / F. Heshmatpour, R. Abazari, S. Balalaie // *Tetrahedron.* – 2012. – V. 68, № 14. – P. 3001–3011.
52. Carpenter E.E. Iron nanoparticles as potential magnetic carriers. *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 225. – P. 17–20.
53. Iida H. Preparation of magnetic iron-oxide nanoparticles by successive reduction–oxidation in reverse micelles: Effects of reducing agent and atmosphere / H. Iida, T. Nakanishi, H. Takada, T. Osaka // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52. – P. 292–296.
54. Sharifi I. Magnetic and structural studies on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by Co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods / I. Sharifi, H. Shokrollahi, M.M. Doroodmand, R Safi // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324, № 10. – P. 1854–1861.
55. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticle. *Chem. Commun.* – 2003. – № 8. – P. 927–934.
56. Singamaneni S. Magnetic nanoparticles recent advances in synthesis, self-assembly and applications / S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, E.Y. Tsymbal // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21, № 41. – P. 16819–16845.
57. Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, нанотехнологии.* – 2009. – Т.1, № 1–2. – С. 129–147.



58. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т.74, № 6. – С. 539–574.
59. Frey N.A. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage / N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38, № 9. – P. 2532–2542.
60. Lu A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46, № 9. – P. 1222–1244.
61. Faraji M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications / M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee // J. Iran. Chem. Soc. – 2010. – V. 7, № 1. – P. 1–37.
62. Tavakoli A. A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds / A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari // Chem. Pa P. – 2007. – V. 61, № 3. – P. 151–170.
63. Kim T.S. Microstructure of Fe nanoparticles fabricated by chemical vapor condensation / T.S. Kim, W. Sun, C.J. Choi, B.T. Lee // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – V. 5. – P. 481–486.
64. Chang W. Chemical vapor processing and applications for nanostructured ceramic powders and whiskers / W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth, B.H. Kear, H. Hahn // Nanostruct. Mater. – 1994. – V. 4, № 5. – P. 507–520.
65. Li D. Nanocrystalline  $\alpha$ -Fe and  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N particles prepared by chemical vapor condensation process / D. Li, C.J. Choi, J.H. Yu, B.K. Kim, Z.D. Zhang // J. Magn. Mater. – 2004. – V. 283. – P. 8–15.
66. Wan Z.H. Microstructure and magnetic property of Fe–Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process / Z.H. Wang, C.J. Choi, B.K. Kim, J.C. Kim, Z.D. Zhang // J. Alloys Compd. – 2003. – V. 351. – P. 319–323.
67. Kalyanaraman R. Synthesis and consolidation of iron nanopowders / R. Kalyanaraman, S. Yoo, M.S. Krupashankara, T.S. Sudarshan R.J Dowding // Nanostruct. Mater. – 1998. – V. 10, № 5. – P. 1379–1392.

68. Yu J.H. In situ characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle in chemical vapor condensation reactor / J.H. Yu, J.S. Lee K.H. Ahn // *Scr. Mater.* – 2001. – V. 44, № 8–9. – P. 2213–2217.
69. Kim J.C. Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process / J.C. Kim, B.K. Kim // *Scr. Mater.* – 2004. – V. 50. – P. 969–972.
70. Yu J.H. In-situ observation of formation of nanosized TiO<sub>2</sub> powder in chemical vapor condensation / J.H. Yu, S.Y. Kim, J.S. Lee K.H. Ahn // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 12, № 1–4. – P. 199–202.
71. Ajayan P. M. Nanotubes from Carbon. *Chem. ReV.* – 1999. – V. 99. – P. 1787–1799.
72. Martelli S. Production of iron-oxide nanoparticles by laser-induced pyrolysis of gaseous precursors / S. Martelli, A. Mancini, R. Giorgi, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, I. Voicu, M. Balu, I. Morjan // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 154. – P. 353–359.
73. Capek I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interfac.* – 2004. – V. 110, № 1–2. – P. 49–74.
74. Klabunde K.J. *Nanoscale Materials in Chemistry.* – New York: Wiley, 2001. – 304 P.
75. Li F. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene / F. Li, C. Vipulanandan, K.K. Mohanty // *Colloids Surf., A.* – 2003. – V. 223, № 1–3. – P. 103–112.
76. Tartaj P. Microstructural Evolution of Iron-Oxide-Doped Alumina Nanoparticles Synthesized from Microemulsions / P. Tartaj, J. Tartaj // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 536–541.
77. Lee J.S. Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>OH / J.S. Lee, S.C. Choi // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58, № 3–4. – P. 390–393.
78. Yoshimura M. Hydrothermal synthesis of crystallized nano-particles of rare earth-doped zirconia and hafnia / M. Yoshimura, S. Somiya // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – V. 61, № 1. – P. 1–8.

79. Cote L.J. Continuous hydrothermal synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles / L.J. Cote, A.S. Teja, A. P. Wilkinson, Z.J. Zhang // *Fluid Phase Equilibr.* – 2003. – V. 210, № 2. – P. 307–317.
80. Chen Z.Z. Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pigment / Z.Z. Chen, E.W. Shi, W.J. Li, Y.Q. Zheng, W.Z. Zhong // *Mater. Lett.* – 2002. – V. 55, № 5. – P. 281–284.
81. Lester E. Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nanoparticles / E. Lester, P. Blood, J. Denyer, D. Giddings B. Azzopardi, M. Poliakoff // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – V. 37, № 2. – P. 209–214.
82. Bruni S. IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  nanocomposite prepared by a Sol-gel method / S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Solinas // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11, № 5. – P. 573–586.
83. Pol V. G. Sonochemical Deposition of Air-Stable Iron Nanoparticles on Monodispersed Carbon Spherules / V. G. Pol, M. Motiei, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, Y. Mastai // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, № 6. – P. 1378–1384.
84. Shafi K.V. P. M. Sonochemical Synthesis of Functionalized Amorphous Iron Oxide Nanoparticles / K.V. P. M. Shafi, A. Ulman, X.Z. Yan, N.L. Yang, C. Estournes, H. White, M. Rafailovich // *Langmuir.* – 2001. – V. 17, № 16. – P. 5093–5097.
85. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem.* – 2004. – V. 11, № 2. – P. 47–55.
86. Khalil H. Synthesis of Zerovalent Nanophase Metal Particles Stabilized with Poly(ethylene glycol) / H. Khalil, D. Mahajan, M. Rafailovich, M. Gelfer, K. Pandya // *Langmuir.* – 2004. – V. 20, № 16. – P. 6896–6903.
87. Chin P. P. Synthesis of  $\text{FeS}_2$  and  $\text{FeS}$  nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing / P. P. Chin, J. Ding, J.B. Yi, B.H. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V. 390, № 1–2. – P. 255–260.

88. Pithawalla Y.B. Synthesis and characterization of nanocrystalline iron aluminide particles / Y.B. Pithawalla, Y. B., M.S. El Shall, S.C. Deevi // *Intermetallics*. – V. 8, № 9–11. – P. 1225–1231.
89. Roh Y. Microbial synthesis and the characterization of metal-substituted magnetites / Y. Roh, R.J. Lauf, A.D. McMillan, C. Zhang, C.J Rawn, J. Bai, T.J. Phelps // *Solid State Commun.* – 2001. – V. 118, № 10. – P. 529–534.
90. Rawers J. Influence of attrition milling on nano-grain boundaries / J. Rawers, D. Cook // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 331–342.
91. Majkova E. Real-time tracking of nanoparticle self-assembling using GISAXS / E. Majkova, P. Siffalovic, L. Chitu, M. Jergel, S. Luby, A. Timmann, S.V. Roth, A. Satka, J. Keckes, G.A. Maier // *Superlattice. Microst.* – 2009. – V. 46. № 1–2. – P. 286–290.
92. Chushkin Y. GISAXS studies of self-assembling of colloidal Co nanoparticles / Y. Chushkin, L. Chitu, Y. Halahovets, S. Luby, E. Majkova, A. Satka, G. Leo, M. Giersig, M. Hilgendorff, V. Holy, O. Konovalov // *Mater. Sci. Eng.* – 2006. – V. C26, № 5–7. – P 1136–1140.
93. Chitu L. Effect of magnetic field on self-assembling of colloidal Co magnetic nanoparticle / L. Chitu, Y. Chushkin, S. Luby, E. Majkova, G. Leo, A. Satka, M. Giersig, M. Hilgendorff // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252, № 15. – P. 5559–5562.
94. Chitu L. Assembling of nanoparticle arrays using microelectromagnetic matrix / L. Chitu, S. Luby, E. Majkova, P. Hrkut, L. Matay, I. Kostic, A. Satka // *Superlattice. Microstruct.* – 2008. – V. 44, № 4–5. – P. 528–532.
95. Luby S. Nanoparticle Langmuir-Blodgett arrays for sensing of CO and NO<sub>2</sub> gases / S. Luby, M. Jergel, E. Majkova, P. Siffalovic, L. Chitu, R. Rella, M.G. Manera, A. – P. Caricato, A. Luches, M. Martino // *Physics Procedia*. – 2012. – V. 32. – P. 152–156.
96. Luby S. Oxide nanoparticle arrays for sensors of CO and NO<sub>2</sub> gases / S. Luby, L. Chitu, M. Jergel, E. Majkova, P. Siffalovic, A. P. Caricato, A. Luches, M. Martino, R. Rella, M.G. Manera // *Vacuum*. – 2012. – V. 86, 6. – P. 590–593.

97. Chitu L. Structure and self-assembling of Co nanoparticles / L. Chitu, Y. Chushkin, S. Luby, E. Majkova, A. Šatka, J. Ivan, L. Smrčok, A. Buchal, M. Giersig, M. Hilgendorff // Mater. Sci. Eng. C. – 2007. – V. 27, № 1. – P. 23–28.
98. Nepijko S.A. Magnetoresistive properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles embedded in a Cu matrix / S.A. Nepijko, H.J. Elmers, G. Schönhense, M.H. Demydenko, S.I. Protsenko, D.M. Kostyuk // Appl. Phys. A. – Mater. – 2012.
99. Громов Д.Г. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов // ФТТ. – 2009. – Т.5, № 10. – С. 2012–2021.
100. Громов Д.Г. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов // ФТТ. – 2007. – Т.49, № 1. – С. 172–178.
101. Громов Д.Г. Флуктуационные явления в пленках никеля нанометровой толщины вблизи температуры плавления / Д.Г. Громов, Г.П. Жигальский, А.В. Карев, И.А. Карев, И.С. Чулков, С.С. Шмелёв // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2010. – № 3(83). – С. 31–37.
102. Гладких Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (Под ред. проф. Н.Т. Гладких) / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 276 с.
103. Гладких Н.Т. Изменение морфологической структуры конденсированных пленок Sn, Bi и Sn-Bi на C-подложке при плавлении – кристаллизации / Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов, Л.Н. Чепурная // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 4–2. – С. 293–297.
104. Чепурная Л.Н. Морфологическая структура пленок Bi/C вблизи температуры плавления / Л.Н. Чепурная, А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко, М.М. Колендовский, Н.Т. Гладких // ФИП. – 2007. – Т.5, № 1–2. – С. 79–83.
105. Дукаров С.В. Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях / С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов // Вісник ХНУ, № 865, серія «Фізика». – 2009. – № 12. – С. 77–80.

106. Крышталь А.П. Формирование наноразмерных островковых систем Sn на С-подложке с использованием конденсированных пленок / А.П. Крышталь // Вісник ХНУ, № 914, серія «Фізика». – 2010. – № 13. – С. 92–97.
107. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косиевич – М.: Наука, 1972. – 320 с.
108. Михайлин Ю.Л. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
109. Lim S.K. Synthesis of iron oxide nanoparticles in a polyimide matrix / S.K. Lim, K.J. Chung, Y.-H. Kim, C.K. Kim, C.S. Yoon // J. Colloid Interf. Sci. – 2004. – V. 273, № 12. – P. 517–522.
110. Chung Y. Synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in polyimide / Y. Chung, S.K. Lim, C.K. Kim, Y.-H. Kim, C.S. Yoon // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V. 272–276. – P. e1167–e1168.
111. Lim S.K. Nanoparticles fabricated by selective reaction of Fe<sub>100-x</sub>Pt<sub>x</sub> alloy films during imidization of polyamic acid / S.K. Lim, C.S. Yoon, C.K. Kim, Y.-H. Kim // J. Colloid Interf. Sci. – 2005. – V. 287, № 2. – P. 501–506.
112. Lim S.K. Monolayer of Ni<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> nanoparticles fabricated on a polyimide film under different curing atmospheres / S.K. Lim, I.S. Chun, K.S. Ban, C.S. Yoon, C.K. Kim, Y.H. Kim // J. Colloid Interf. Sci. – 2006. – V. 295, № 1. – 108–114.
113. Kim J.W. Fabrication of metallic nanoparticle mono-layer made from selective reaction of Ni<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> thin films with polyamic acid during its imidization / J.W. Kim, S.K. Lim, C.K. Kim, Y.-H. Kim, C.S. Yoon // Colloid. Surface. A. – 2006. – V. 284–285. – P. 350–354.
114. Kim J.H. Co nanoparticle monolayer prepared by multiple diffusive incorporations onto a pre-existing nanoparticle template / J.H. Kim, J. Kim, C.K. Kim, C.S. Yoon // Colloid. Surface. A. – 2007. – V. 293, № 1–3. – P. 101–104.
115. Kim J.H. Co–Pt alloy nanoparticles produced using a template of nanoparticle array / J.H. Kim, J. Kim, C.K. Kim, C.S. Yoon // J. Colloid Interf. Sci. – 2006. – V. 303, № 1. – P. 131–136.

116. Kim J.H. Fabrication of CoPt nanoparticles with high coercivity on a polymer film / J.H. Kim, J. Kim, K.H. Baek, D.H. Im, C.K. Kim, C.S. Yoon // *Colloid. Surface. A.* – 2007. – V. 301, № 1–3. – P. 419–424.
117. Kim J.H. Synthesis of monolayered Ni–Fe alloy nanoparticles based on nanotemplate approach / J.H. Kim, J. Kim, S.K. Lim, C.K. Kim, C.S. Yoon // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 310, № 2(3). – P. 2402–2404.
118. Kim J.H. Modification of magnetic properties of metal nanoparticles using nanotemplate approach / J.H. Kim, C.S. Yoon // *Thin Solid Films.* – 2008. – V. 516, № 15. – P. 4845–4850.
119. Фролов Г.И. Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов / Г.И. Фролов, О.И. Бачина, М.М. Завьялова, С.И. Равочкин // *ЖТФ.* – 2008. – Т.78, № 8. – С. 101–106.
120. Frei E.H. Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles / E.H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves // *Phys. Rev.* – 1956. – V. 106, № 3. – P. 446–455.
121. Gubin S.P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S.P. Gubin, Yu.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Yu. Yurkov // *Russ. Chem. Reviews.* – 2005. – V. 74, № 6. – P. 489–520.
122. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М: Наука, 1971. – 805 с.
123. Gandopadhyay S. Magnetic properties of ultrafine iron particles / S. Gandopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, № 17. – P. 9778–9787.
124. Lu A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46, № 8. – P. 1222–1244.
125. Krishnan K.M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties/ K.M. Krishnan, A.B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, B.K. Roberts // *J. Mater. Sci.* – 2006. – V. 41, № 3. – P. 793–815.

126. Prigogine I. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems / I. Prigogine, S.A. Rice, J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc // *Adv. Chem. Phys.* – 1997. – V. 98. – P. 283–494.
127. Leslie-Pelecky D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials / D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8, № 8. – P. 1770–1783.
128. Skomski R. Nanomagnetism. *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15, № 20. – P. R841–R896.
129. Martin J.I. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties / J.I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V. 256, № 1–3. – P. 449–501.
130. Chen C. Particle size effects and surface anisotropy in Fe-based granular films / C. Chen, O. Kitakami // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84, № 4. – P. 2184–2188.
131. Bean C. P. Superparamagnetism / C. P. Bean, J.D. Livingston // *J. Appl. Phys.* – 1959. – V. 30, № 4. – P. 120S–S129.
132. Ильющенко Д.С. Формирование доменов в пленках магнитных наночастиц со случайным распределением осей анизотропии / Д.С. Ильющенко, В.И. Козуб, И.Н. Яссиевич // *ФТТ.* – 2007. – Т.49, № 10. – С. 1853–1857.
133. Иванов Ю.П. Процессы перемагничивания матриц поликристаллических наноточек Co / Ю.П. Иванов, Е.В. Пустовалов, А.И. Ильин, Л.А. Чеботкевич // *Материалы докладов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ- XXI).* – Москва: МГУ им. Ломоносова, 2009. – С. 786–788.
134. Иванов Ю.П. Влияние наведенной анизотропии на процессы перемагничивания круглых наноточек Co / Ю.П. Иванов, А.И. Ильин, Е.В. Пустовалов, Л.А. Чеботкевич // *ФТТ.* – 2010. – Т.52, № 8. – С. 1576–1582.
135. Афремов Л.Л., Панов А.В. Остаточная намагниченность ультрадисперсных магнетиков. – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2004. – 192 с.



136. Landau L. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies / L. Landau, E. Lifshitz // *Phys. Zs. d. Sowjetunion*. – 1935. – V. 8, № 2. – P. 153–169.
137. 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.
138. Булатов С.А. Диспергування тонких плівок кобальту на полімерній підкладці / С.А. Булатов, В.О. Зленко // *Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка»*. – Суми: СумДУ, 2011. – С. 96.
139. Зленко В.А. Получение массивов наночастиц Co на полиимидной подложке / В.А. Зленко // *Материалы международной конференции «Электронная техника и технологии»*. – Харьков: ХНУРЭ, 2011. – С.50–51.
140. 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.
141. Zlenko V. Dispersed Co thin films on polyimide substrate / V. Zlenko, S. Protsenko // *Proceedings of the international conference «Nanomaterials: applications and properties»*. – Alushta: Sumy State University, 2011. – P. 221–223.
142. 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.
143. Zlenko V. A. Automated complex for thermoresistive properties investigation of nanostructured film systems / V. A. Zlenko, S.I. Protsenko, R. Safaric // 2009.- V. 1, № 2.- P. 29–35.
144. Проценко С.І. Застосування технології автоматизації лабораторного практикуму у сучасному навчальному процесі / С.І. Проценко, М.Г. Демиденко, В.О. Зленко // *Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції*

- «Сучасне навчальне обладнання: інновації, технології, досвід». – Суми: Сумський обласний Інститут післядипломної педагогічної освіти, 2010. – С.69–71.
145. Зленко В.О. Апаратно-програмний комплекс дослідження терморезистивних властивостей тонких плівок / В.О. Зленко, М.В. Каверін // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій. – Суми: СумДУ, 2009. – С. 53.
146. Зленко В.О. Програмно-апаратний комплекс для досліджень електрофізичних властивостей багатошарових 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.
147. 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.
148. Проценко С.И. Программное обеспечение для распознавания и анализа дифракционных картин полученных методом просвечивающей электронной микроскопии / С.И. Проценко, Д.Н. Костюк // Сборник трудов Девятой международной научно-практической конференции «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments». – Москва: РУДН, 2010. – С. 88–90.
149. Зленко В.О. Двошарові плівки Cu/наночастинки Ni/підкладка / В.О. Зленко, С.І. Проценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9, № 3. – С. 607–615.
150. 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(бсс).

151. 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.
152. Костюк Д.М. Програмне забезпечення для дослідження морфології поверхні нанорозмірних об'єктів / Д.М. Костюк, В.О. Зленко // Тези доповідей науково-методичної конференції викладачів, співробітників і студентів. – м. Конотоп: КІСумДУ, 2011. – С. 15–16.
153. Halahovets Y. Scanning magneto-optical Kerr microscope for studies of magnetic nanostructures: Autoref. Ph.D. Thesis / Comenius University in Bratislava. – Bratislava, 2009. – 19 P.
154. 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.
155. Зленко В.О. Отримання металомістких полімерних нанокомпозитів 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.
156. 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.
157. 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.
158. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М: МИСИС, 1970. – 370 с.

159. Лякишев Н.П. Диаграммы состояний двойных металлических систем. 2 Том. – М: Машиностроение, 1997. – 1023 с.
160. Мягков В.Г. Твердофазный синтез твердых растворов в Cu/Ni(001) эпитаксиальных нанопленках / В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, В.С. Жигалов // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т.88, № 8. – С. 592–596.
161. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок сплаву Ni-Cu в температурному інтервалі 300–700 К / В.Б. Лобода, С.М. Пирогова, С.І. Проценко // Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2001. – № 3(24)-4(25). – С. 74–83.
162. Rajasekaran N. Structure, microstructure and corrosion properties of brush-plated Cu–Ni alloy / N. Rajasekaran, S. Mohan // J. Appl. Electrochem. – 2009. – V. 39, № 10. – P. 1911–1916.
163. van Ingen R. P. Laser ablation deposition of Cu - Ni and Ag - Ni films: Nonconservation of alloy composition and film microstructure / R. P. van Ingen, R.H. J. Fastenau, E.J. Mittemeijer // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76, № 3. – P. 1871–1884.
164. Mondal B.N. Magnetic behavior of nanocrystalline Cu–Ni–Co alloys prepared by mechanical alloying and isothermal annealing / B.N. Mondal, A. Basumallick, P. P. Chattopadhyay // J. Alloys Com P. – 2008. – V. 457, № 1–2. – P. 10–14.
165. Lihl F. Röntgenographische Untersuchungen an ferromagnetischen Legierungen des Systems Kupfer-Nickel / F. Lihl, H. Ebel, A. Reichl, A. Kaminitshchek // Z. Met. Kd. – 1968. – V. 59. – P. 735–739.
166. Lee B.-J. A modified embedded atom method interatomic potential for the Cu–Ni system / B.-J. Lee, J.-H. Shim // Calphad. – 2004. – V. 28, № 2. – P. 125–132.
167. Coles B.R. The lattice spacings of nickel copper and palladium silver alloys. J. Inst. Met. – 1955. – V. 84. – P. 346–348.
168. A.K. Jena, D. Gulati, T.R. Ramachandran. Z. Metallkunde. – 1981. – V. 72. – P. 847–853.
169. Jergel M. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets, P. Siffalovic,

- I. Mat'ko, R. Senderak, S. Protsenko, E. Majkova, S. Luby // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 135406 (8pp).
170. Ostwald W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper / W. Ostwald // Z. Phys. Chem. – 1900. – V. 34 – P. 495–503.
171. Protsenko I. Solid solution formation in Cu/Co ultrathin film systems // I. Protsenko, I. Cheshko, Ja. Javorsky /Functional Materials. – 2006. – V. 13, № 2. – P. 219 – 222.
172. Физическо металловедение. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов (Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена) / Р.У. Кан, П. Хаазен. – М: Металлургия, 1987. – 640 с.
173. 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». – Alushta: Sumy State University, 2012. – P. 04MFPN18(4pp).
174. 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.
175. Yamamoto K. Microstructure and magnetoresistance in Cu-Co alloy thin films / K. Yamamoto, M. Kitada // Thin Solid Films. – 1995. – V. 263, № 1. – P. 111–116.
176. Yang G.H. Formation of metastable phases and their effect on the magnetic properties of Co-Cu multilayers / G.H. Yang, K.W. Geng, F. Zeng, F. Pan // Thin Solid Films. – 2005. – V. 484, № 1–2. – P. 283–288.
177. Кондрахова Д.М. Структурно-фазовий стан, електрофізичні та магнеторезистивні властивості твердих розчинів у плівкових системах на основі Co і Cu або Ag та Fe і Cr або Cu / Д.М. Кондрахова, Ю.М. Шабельник, О.В. Синашенко, І.Ю. Проценко // Успехи физ мет. – 2012. – Т.13. – С. 1001–1027.
178. Bakkaloglu O.F. Magnetoresistance Measurements on Electrodeposited  $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$  Alloy Films / O.F. Bakkaloglu, I.H. Karahan // Turk. J. Phys. – 2001. – V. 25. – P. 27–33.

179. Вакштейн М.С. Определение размеров коллоидных квантовых точек в полуконтактном режиме АСМ / М.С. Вакштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов // Молекулярные технологии. – 2007.- Т.1. – С. 1–14.
180. 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.
181. 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(7cc).
182. Zeng Zh.-g. A simple method for AFM tip characterization by polystyrene spheres / Zh.-g. Zeng, G.-d. Zhu, Zh. Guo, L. Zhang, X.-j. Yan, Q.-g. Du, R. Liu // Ultramicroscopy. – 2008. – V. 108. – P. 975–980.
183. Bagmut A.G. Structure, phase states and change of magnetic properties at recrystallization of thin-film Ni laser condensates / A.G. Bagmut, I.G. Shipkova, V. A. Zhuchkov // Func. Mater. – 2009. – V. 16, № 2. – P. 161–169.
184. Багмут А.Г. Структура и магнитное состояние пленок, осажденных лазерной абляцией составных мишеней никеля и палладия / А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // ЖТФ. – 2011. – Т.81, № 4. – С. 102–110.
185. Лобода В.Б. О возможной природе гексагональной фазы, наблюдаемой в тонких пленках никеля / В.Б. Лобода, И.Ю. Проценко, А.Ф. Скоробогатько // Изв. ВУЗ СССР, Физика. – 1976. – № 11. – С. 135–136.
186. Papaconstantopoulos D.A. Ferromagnetism in hexagonal-close-packed elements / D.A. Papaconstantopoulos, J.L. Fry, N.E. Brener // Phys. ReV. B. – 1989. – V. 39, № 4. – P. 2526–2528.
187. Yao Y.D. Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni / Y.D. Yao, Y.Y. Chen, C.M. Hsu, H.M. Lin, C.Y. Tung, M.F. Tai, D.H. Wang, K.T. Wu, C.T. Suo // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – P. 933–936.

188. Chang H.W. Magnetic properties and microstructure of ultrathin Co/Si(111) films / H.W. Chang, J.S. Tsay, Y.C. Hung, F.T. Yuan, W.Y. Chan et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 09D124(3pp).
189. Tsay J.S. Microscopic interfacial structures and magnetic properties of ultrathin Co/Si(111) films / J.S. Tsay, T.Y. Fu, M.H. Lin, C.S. Yang, Y.D. Yao // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 102506(3pp).
190. Jergel M. Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films / M. Jergel, I. Cheshko, Y. Halahovets, P. Šiffalovič, I. Mat'ko, R. Senderák, S. Protsenko, E. Majkov'a, Š. Luby // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 135406 (8pp).
191. OOMMF – object oriented micromagnetic framework (<http://math.nist.gov/oommf/>)
192. Brown Jr. W.F., Micromagnetics, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York-London, 1963.
193. Nie X. Synthesis, structure, and magnetic properties of  $\epsilon$ -Co nanocrystalline thin films and annealing effects / X. Nie, J.C. Jiang, E.I. Meletis, L.D. Tung, L. Spinu // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 4750–4755.
194. Usov N.A. Theoretical hysteresis loops for single-domain particles with cubic anisotropy / N.A. Usov, S.E. Peschany // J. Magn. Magn. Mater. – 1997. – V. 174. – P. 247–260.
195. Демиденко М.Г. Програмно-апаратний комплекс досліджень оптичних властивостей тонких плівок / М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, К.В. Тищенко, О.В. Федченко // Ж. нано-електрон. фіз. – 2012. – Т.4, № 2. – С. 02038(6сс).