

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

На правах рукопису

Костюк Дмитро Миколайович

УДК 537.621.3; 535.511; 532.582.7

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК У
ПРОВІДНІЙ МАТРИЦІ**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Проценко Сергій Іванович,

доктор фізико-математичних наук,

професор

Суми – 2017

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 МУЛЬТИШАРОВІ ДАТЧИКИ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК І НАНОРОЗМІРНОГО ГРАФЕНУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	12
1.1 Синтез та структурний стан оксидних наночастинок.....	12
1.2 Синтез та структурний стан нанорозмірного графену.....	18
1.3 Формування упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену.....	19
1.3.1 Методика отримання чутливих елементів.....	19
1.3.2 Магнітні властивості масивів наночастинок та нанокон- позитів.....	22
1.3.3 Газова чутливість наноструктурованих датчиків.....	27
Висновки до розділу 1.....	30
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	32
2.1 Методика формування плівок наноструктурованих матеріалів на поверхні розділу вода/повітря.....	33
2.1.1 Підготовка кремнієвих підкладок перед нанесенням плівок наноструктурованих матеріалів.....	34
2.1.2 Методика формування масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену.....	38
2.1.3 Оцінка досконалості сформованих чутливих елементів.....	40
2.2 Дослідження магніторезистивних і оптичних властивостей чутливих елементів на основі наноструктурованих мультишарів.....	46
2.2.1 Обладнання для отримання провідної металевої матриці.....	46
2.2.2 Автоматизований комплекс для дослідження магніторезис- тивних властивостей наночастинок у провідній матриці.....	48

2.2.3	Програмно-апаратний комплекс для дослідження чутливості до газів приладових мультишарових систем.....	50
2.2.4	Методика дослідження оптичних та магнітооптичних властивостей.....	52
2.3	Оцінка морфології та характеру розподілу матеріалу на підкладках.....	56
2.4	Методика проведення термообробки досліджуваних структур.....	58
2.5	Особливості формування монокристалічних залізних частинок та характеристика їх магнітних властивостей.....	60
	Висновки до розділу 2.....	61
	РОЗДІЛ 3 ДИНАМІКА ФОРМУВАННЯ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ УПОРЯДКОВАНИХ МАСИВІВ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ ТА НАНОРОЗМІРНОГО ГРАФЕНУ.....	62
3.1	Формування приладових систем на основі наночастинок і нанорозмірного графену.....	62
3.1.1	Вплив концентрації розчину наночастинок на формування наноструктур методом спін-коатингу.....	62
3.1.2	Формування плівок із наночастинок і нанорозмірного графену методом Ленгмюра – Блоджетт.....	66
3.2	Оцінка оптичних та спектроскопічних властивостей упорядкованих масивів наночастинок та шарів нанорозмірного графену.....	75
	Висновки до розділу 3.....	85
	РОЗДІЛ 4 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	87
4.1	Магніторезистивні властивості упорядкованих масивів НЧ оксидів Fe у провідній матриці Ag або нанорозмірного графену.....	87
4.1.1	Структурно-фазовий стан упорядкованих масивів наночастинок.....	87

4.1.2	Оцінка магнітних властивостей залізних наночастинок методом Лоренцівської мікроскопії.....	91
4.1.3	Вплив товщини провідної матриці Ag на магніторезистивні властивості наноструктурованих систем на основі наночастинок феритів.....	96
4.1.4	Теоретична модель електрофізичних властивостей масивів НЧ у провідній матриці.....	103
4.1.5	Магніторезистивні властивості приладових систем на основі мультишарового графену та магнітних наночастинок.....	113
4.1.6	Вплив температурної обробки на магнітооптичні властивості упорядкованих масивів наночастинок.....	116
4.2	Електрофізичні властивості наноструктурованих систем на основі наночастинок оксидів Fe і нанорозмірного графену.....	118
4.2.1	Зміна електричного опору масивів наночастинок та шарів із нанорозмірного графену у процесі температурної обробки.....	118
4.2.2	Оцінка чутливості наноструктурованих систем до газу NO ₂ при різних робочих температурах.....	122
4.2.3	Аналіз чутливості до газу NO ₂ у залежності від геометричних розмірів фрагментів графену та ефекту їх декорування наночастинками феритів.....	126
	Висновки до розділу 4.....	129
	ВИСНОВКИ	130
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ГМО – гігантський магнітоопір;
МО – магнітоопір;
НЧ – наночастинки;
П – підкладка;
ПМ – провідна матриця;
МШГ – мультишаровий графен;
УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;
FIP – магнітне поле паралельне площині зразка;
FPP – магнітне поле перпендикулярне площині зразка;
CIP – струм паралельний площині зразка;
CPP – струм перпендикулярний площині зразка;
МОКЕ – магніто-оптичний ефект Керра;
H_c – поле коерцитивності;
H_s – поле насичення намагніченості;
ПАР – поверхнево активні речовини;
ВОГ – відновлений оксид графену;
ХОПФ – хімічне осадження з парової фази;
НМП – N-метилпірролідон;
ДМА – Диметилацетамід;
ДМФ – Диметилформахід;
ВМ – Вібраційна магнітометрія.

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження та практичне впровадження приладових структур на основі нанорозмірних об'єктів – на сьогодні завдання багатьох наукових лабораторій світу. Відомі технології синтезу дозволяють отримувати монодисперсні розчини металевих наночастинок (НЧ) різного складу і розмірів разом з їх подальшою функціоналізацією різноманітними органічними сполуками. Таким чином вдається розширити область використання НЧ від біологічних нанороботів для точкового доставляння ліків у медицині до високощільних структур для збереження інформації в електроніці та хімічних датчиках. Цим обумовлена підвищена увага до формування упорядкованих масивів НЧ (УМНЧ). Проте малодослідженими залишаються магніторезистивні властивості таких УМНЧ у провідних матрицях немагнітних матеріалів, що є важливим із точки зору практичного використання в області сенсорики і спінтроніки. Більше того, останнім часом проводяться інтенсивні дослідження графенового матеріалу, що могли б стати ефективною заміною металевим провідним матрицям. Нанорозмірний високодефектний графен може бути ефективно використаний як основа хімічних датчиків шкідливих газів, що є відносно новим підходом до проектування чутливих елементів. Чутливі елементи хімічних датчиків шкідливих газів на основі лише НЧ давно вивчаються дослідниками, проте невирішеним залишається питання зниження робочих температур, що дещо сповільнюють процес впровадження таких елементів у, наприклад, мобільні прилади з обмеженою ємністю. Перспективним напрямом електронного приладобудування на сьогодні вважається формування наноструктурованих функціональних поверхонь для створення чутливих елементів сенсорики. Декорування нанорозмірного графену УМНЧ робить можливим створення чутливих елементів із налаштовуваними в широкому діапазоні характеристиками, а саме підвищенням чутливості та вибіркості при детектуванні газу за умов атмосфери. Із вищезазначеного випливає актуальність тематики дисертаційної роботи та напряму проведення досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, результати яких представлені в дисертації, виконані відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри прикладної фізики Сумського державного університету та пов'язані з виконанням завдань держбюджетних НДР «Вплив процесів гранулізації і спін-залежного розсіювання електронів на фізичні властивості плівкових твердих розчинів» (2015 - 2017 рр., № 0115U00689) та «Вплив фізичних процесів на властивості спін-вентильних структур на основі Fe, Co та Ag, Au, Cu і магнітних наночастинок» (2016 - 2018 рр., № 0116U002623), у яких дисертант брав участь як виконавець. Також у дисертаційну роботу включені результати, що були отримані при виконанні індивідуальних грантів у рамках програми МОН України «Навчання студентів і аспірантів та стажування наукових та науково-педагогічних працівників у провідних вищих навчальних закладах за кордоном» в Інституті фізики Університету Йганна Гутенберга (м. Майнц, Німеччина, 2012 та 2014 р.) та індивідуального гранту Словацького стипендіального фонду «SAIA» в Інституті фізики Словацької Академії Наук (м. Братислава, Словаччина 2013 р.).

Мета і задачі досліджень. Основна мета цієї роботи полягала у дослідженні особливостей формування УМНЧ, нанорозмірного мультишарового графену (МШГ) та систем типу провідна матриця/НЧ/підкладка, як чутливих елементів датчиків магнітних величин і хімічних датчиків шкідливих газів. Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі наукові задачі:

– розробити та реалізувати автоматизовану систему контролю нанесення провідної металевої матриці, вдосконалити програмно-апаратний комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей, а також розробити відповідне програмне забезпечення для керування системами збору, обробки та аналізу експериментальних даних;

– дослідити фізичні процеси, що протікають в УМНЧ, МШГ та комбінованих мультишарах на їх основі при формуванні чутливих елементів датчиків магнітних величин та хімічних газових датчиків NO₂;

– дослідити вплив температурної обробки на структурно-фазовий стан УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 та їх магніторезистивні, оптичні та магнітооптичні властивості у провідній матриці Ag різної товщини;

– проаналізувати вплив декорування шарів МШГ двовимірними ансамблями магнітних НЧ на робочі характеристики (чутливість, вибірковість, робоча температура) чутливих елементів хімічних газових датчиків NO_2

Об’єкт дослідження – процеси пакування та фазоутворення в УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 у провідній матриці Ag, МШГ і мультишарів на їх основі.

Предмет дослідження – кристалічна структура, фазовий склад, морфологія поверхні, магнітоопір, магнітооптичний ефект Керра та газова чутливість чутливих елементів датчиків магнітних величин та хімічних газових сенсорів NO_2 у вигляді УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 у провідній матриці Ag, нанорозмірного МШГ та комбінованих мультишарів на їх основі.

Методи дослідження: методи формування наноструктурованих плівок (метод Ленгмюра – Блоджетт, спін-коатингу та вакуумної конденсації), експериментальні методи дослідження фізичних властивостей твердих тіл (просвічуюча і растрова електронна та атомно-силова мікроскопії, електронографія, раманівська спектроскопія, чотириточковий метод вимірювання електричного опору, методика вимірювання ефекту Керра, нуль-еліпсометрія), математичні методи обробки експериментальних даних, програмування з елементами моделювання в середовищі LabVIEW.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Уперше встановлено вплив збільшення товщини провідної матриці Ag (від 5 до 20 нм) та умов її термообробки на характер зміни величини магнітоопору у наноструктурованих плівкових системах магнітні наночастинки/провідна матриця. Показано, що зменшення величини магнітоопору при збільшенні товщини провідної матриці пов’язано із шунтуванням меж поділу НЧ/провідна матриця. Збільшення величини магнітоопору після термообробки провідної матриці ($T_g = 600$ К) обумовлене збільшенням площі меж поділу НЧ/провідна матриця.

2. Уперше показано, що зменшення середніх геометричних розмірів фрагментів мультишарового графену від 10 мкм до 300 нм покращує їх чутливість до молекул газу NO_2 за кімнатної температури від 3 до 20%, відповідно, що обумовлено підвищенням концентрації крайових дефектів.

3. На основі проведених розрахунків згідно з модифікованою феноменологічною моделлю електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів показано, що величина електричного опору приладових структур на основі термооброблених ($T_g = 1100 \text{ K}$) масивів наночастинок залежить від товщини провідної матриці та умов її термообробки ($T_g = 600 \text{ K}$). Установлено, що збільшення величини електричного опору після термообробки провідної матриці пов'язано з формуванням на поверхні зразка мережевих структур із провідної немагнітної матриці та магнітних наночастинок.

4. Уперше показано, що заповнення шару сформованого із фрагментів МШГ, наночастинками NiFe_2O_4 на 80 % обумовлює збільшення його чутливості до молекул газу NO_2 на 40 %.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дослідження процесів фазоутворення, магніторезистивних, магнітооптичних та електрофізичних властивостей наноструктур у вигляді ансамблів НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 у провідній матриці значно підвищує ефективність методологічної основи формування подібних наноматеріалів для потреб сучасної функціональної та сенсорної електроніки. Результати дослідження фізичних властивостей МШГ та процесу його декорування магнітними НЧ відкривають можливості створення нового класу датчиків шкідливого газу NO_2 на основі мультишарів НЧ/МШГ/Підкладка (П). Установлений вплив режимів термообробки на структурний стан та морфологію поверхні УМНЧ та шарів на основі МШГ дозволяє встановити межі температурних режимів ефективної роботи приладових наноструктур на їх основі.

Самостійне значення мають розроблені у процесі виконання роботи автоматизовані універсальні програмно-апаратні комплекси для дослідження

магніторезистивних властивостей та газової чутливості, що дозволяють у режимі реального часу проводити збирання та аналіз експериментальних даних і можуть бути використані для подальших експериментальних досліджень та у навчальному процесі СумДУ.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні технологічних та фізичних досліджень. Автор особисто розробляв експериментальні методики, проводив вимірювання, оброблення та інтерпретацію одержаних результатів, розробив програмне та апаратне забезпечення. Самостійно провів електроннографічні та електронно-мікроскопічні дослідження. Постановку задач досліджень і узагальнення результатів здійснено спільно із науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, проф. С.І. Проценком. В обговоренні результатів досліджень брали участь доктор фіз.-мат. наук, проф. С.О. Непійко (стосовно магнітних властивостей наноструктурованих систем Me/NЧ/П та НЧ заліза) та доктор наук, проф. Е. Майкова (стосовно властивостей газової чутливості комбінованих наноструктурованих шарів). Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах та конференціях. Усі наукові положення та висновки, винесені на захист, належать автору дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені і обговорені на таких конференціях: Міжнародних конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (м. Львів, 2013, 2015 рр.); Міжнародній конференції “NN15” (м. Тесалонікі, Греція, 2015 р.); Міжнародній конференції «MAST 2014» (м. Більбао, Іспанія, 2014 р.); Міжнародній конференції “NANO 2015” (м. Львів, 2015 р.); Міжнародному молодіжному форумі «Радио-електроника и молодежь в XXI веке» (м. Харків, 2012 р.); науково-технічних конференціях «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, 2012, 2013 рр.); Міжнародній кримській конференції «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. КрыМиКо» (м. Севастополь, 2012 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях «Образовательные, научные и инженерные

приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments» (м. Москва, Росія, 2010, 2011 pp.);

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 18 роботах, з яких 3 статті [188, 193, 213] у фаховому виданні України, 4 статті [100, 135, 210, 211] у іноземних високореєтингових профільних наукових журналах, у т.ч. 7 статей у виданнях, що обраховуються наукометричною базою даних «Scopus» і 11 тезах доповідей [131, 141, 156, 157, 162, 170, 190-192, 201, 212].

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 216 посилань. Дисертацію викладено на 152 сторінках друкованого тексту, із них 93 сторінки основного тексту, ілюстровано 80 рис. і 4 табл., у т.ч. 39 рис. і 2 табл. на 23 окремих аркушах.

РОЗДІЛ 1

МУЛЬТИШАРОВІ ДАТЧИКИ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК І НАНОРОЗМІРНОГО ГРАФЕНУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Синтез та структурний стан оксидних наночастинок

Металеві наночастинок (НЧ) можуть бути виготовлені шляхом поєднання різних матеріалів та різних вихідних фаз. Високий інтерес привертають НЧ оксидів заліза Fe_3O_4 та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ферити шпінелі із базовим металом Co або Ni , а також чисті НЧ магнітних матеріалів та їх сплавів. Останнім часом основна увага приділена розробці методів синтезу монодисперсних магнітних НЧ із контрольованою формою, високою стабільністю у розчинах та їх подальшої модифікації. Найбільш ефективними методами для синтезу якісних магнітних НЧ вважаються співосадження, гідротермальний синтез, мікроемульсії, золь-гель реакції.

Співосадження вважається простим та найуживанішим методом для синтезу НЧ феритів шпінелі. Його основна ідея полягає у змішуванні солей заліза у водному середовищі. Розмір, форма та склад магнітних НЧ обумовлюється типом використаних солей (наприклад хлорид, сульфат, нітрат), їх співвідношенням, температурою реакції, величиною кислотності рН. Для синтезу НЧ Fe_3O_4 використовують розчин солей FeCl_3 та FeCl_2 у деоксидованій дистильованій воді із молярним співвідношенням 2:1 [1, 2]. Необхідна висока кислотність (рН = 8-14) розчину досягається додаванням основ (наприклад NaOH). Оскільки НЧ магнетиту не стабільні за звичайних умов, реакція проводиться у безкисневій атмосфері азоту [2]. Монодисперсні НЧ магнетиту отримані таким методом можуть мати розміри 2 – 10 нм. Автори роботи [3] використовували оксалатові прекурсори для синтезу НЧ феритів шпінелі CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 методом співосадження. Для цього, прекурсори металу Me (CoCl_2 , NiCl_2) та Fe (FeCl_3) були розбавлені у деіонізованій воді із подальшим додаванням окремо підготовленого водного розчину оксалатової кислоти у

відношенні (M/Fe/кислота = 1:2:4,5). Після відпалу осаду утвореного додаванням основи (NaOH) було отримано нанокристали із розмірами 30-190 нм. Використовуючи подібні прекурсори, автори роботи [4] отримали НЧ NiFe_2O_4 із широким діапазоном розмірів 5-25 нм.

Гідротермальні реакції відбуваються у реакторах або автоклавах у водному середовищі, де тиск може перевищувати 14 МПа а температура порядку 470 К. Існує два головних шляхи формування феритів у гідротермальних умовах: гідроліз та окислення або нейтралізація розчину гідроксидів металів. НЧ фериту кобальту CoFe_2O_4 отримані гідротермально-хімічним шляхом вивчались авторами роботи [5]. Цей метод також використовувався для синтезу таких НЧ із різною геометричною формою (20 нм восьмигранні зерна [6], 240 нм октаедри [7]). Низькотемпературний (400 і 430 К) гідротермальний метод дозволяє отримувати НЧ та наностержні CoFe_2O_4 [8]. Додавання магнітного поля відкриває шлях до синтезу нанодротів із різним співвідношенням сторін [9]. НЧ сумісні із водним середовищем були отримані із використанням $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (оксиду аскорбінової кислоти) [10]. Гідротермальним методом було також успішно синтезовано нанокомпозити $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВОГ}$ [11].

Мікроемульсія є термодинамічно стабільним ізотропним розчином у якому мікродомени однієї або обох рідин стабілізовані молекулами поверхнево активних речовин (ПАР) [12]. Ферити-шпінелі синтезують у мікроемульсіях та зворотних міцелах. Для виготовлення ферро-рідини кобальту із середнім розміром частинок 2-5 нм автори роботи [13] використали реакцію метиламіну із додецилсульфатом кобальту та заліза. Ультрадисперсні порошки NiFe_2O_4 із високою кристалічністю [14] та суперпарамагнітні нанокристали Fe_3O_4 із розмірами від 5 до 60 нм [15] також можуть бути отримані із використанням такого підходу. Однак, як правило, при синтезі методом мікроемульсії вихідний відсоток НЧ низький у порівнянні із термічним розкладом і співсадженням. Більш того, такий процес вважається низькоефективним через необхідність використання великих об'ємів розчинника для синтезу достатньої кількості матеріалу.

Золь-гель метод є слушним для синтезу наноструктурних оксидів металів. Цей процес полягає у гідроксилуванні і конденсації молекулярних прекурсорів у розчині, внаслідок чого утворюють «золь» нанометричних частинок. Подальша конденсація і неорганічна полімеризація приводить до формування тривимірної мережі оксиду металу у стані вологого гелю. Оскільки ці реакції відбуваються за кімнатної температури, подальша термообробка необхідна для отримання кінцевого кристалічного стану. Властивості «гелю» дуже сильно залежать від структури, утвореної на стадії «золь» під час проведення золь-гель процесу [1]. Ферити шпінелі кобальту і нікелю можуть бути отримані золь-гель методом шляхом вакуумної сублимації прекурсора. Електрохімічна продуктивність покращується після термообробки при високих температурах, особливо для CoFe_2O_4 відпаленого при 1270 К протягом 24 год [16]. Таким методом були також успішно синтезовані сферичні НЧ магнетиту Fe_3O_4 із однорідним розподілом за розмірами порядку 8 нм. Такі частинки є потенційним кандидатом для використання у гіпертермії [17].

Важливим питанням залишається синтез магнітних НЧ із збереженням їх стабільності у розчинах протягом тривалого часу без утворення агломерацій або осаду. Для вирішення цієї задачі застосовують різні шляхи їх модифікації, тобто ізоляції одна від одної у розчині (Рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схематичне зображення функціоналізованої магнітної наночастинки. Із роботи [23]

Стабілізація досягається регулюванням сил електростатичного і просторового відштовхування [18-20]. Частинки втрачають стабільність у водному середовищі, коли щільність поверхневого заряду набуває дуже низьких значень. Критичне значення цієї величини називають ізоелектричною точкою або точкою нульового заряду. Тому регулювання електростатичного і просторового

потенціалів є необхідною умовою отримання стабільного розчину магнітних НЧ. Для попередження агломерацій під час або після синтезу, часто використовують ПАР або полімери [21]. Також одним із перспективних напрямів модифікації НЧ вважається їх покриття біологічно активними речовинами (глюконова, лактобіонова, або поліакрилова кислоти) [22]. Це робить можливим їх подальше широке використання у медицині. Ферити шпінелі із хімічною формулою $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, де Me^{2+} - іон двовалентного металу, а іони заліза Fe^{3+} тривалентні, характеризуються кристалічною структурою типу шпінель (Рис 1.2).

Уперше вона була винайдена голландськими вченими E.J.W. Verwey та E.L. Neilmann із лабораторії Philips Electronics під час другої світової війни та відповідна робота була опублікована у 1947 році [24]. У випадку простих феритів, Me представляє один із двовалентних іонів перехідних елементів, наприклад Mn, Ni, Co, Mg. Можлива також комбінація цих іонів (тверді розчини феритів або змішані ферити). Тривалентні іони заліза у $MeFe_2O_4$ можуть бути повністю або частково заміщені іншими тривалентними іонами, наприклад Al^{3+} або Cr^{3+} (змішані ферити-алюмінати або ферити-хроміти).

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

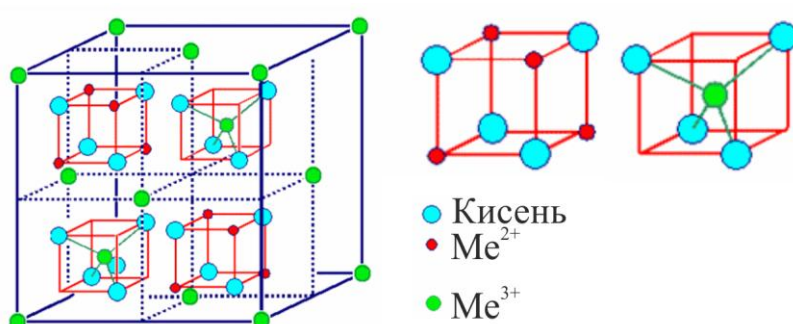


Рис. 1.2. Кристалічна структура типу шпінелі. Із роботи [25]

Таким чином, елементарна комірка шпінелі представляє собою куб із подвоєним ребром: вона складається із 8 катіонів А, 16 катіонів В та 32 аніонів кисню [1]. Для кращого уявлення структури шпінелі її елементарну комірку (куб) ділять на вісім «під-кубів» (октантів).

На рис. 1.3 зображено мікроснімки із просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та високороздільної ПЕМ (ВРПЕМ) для НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 виготовлених за допомогою термолізу [26]. Відмічені на рис. 1.3, а, б площини із міжатомними відстанями $d = 0,296$ та $0,462$ нм відповідають кристалографічним площинам (220) для Fe_3O_4 та (111) для CoFe_2O_4 , відповідно. Фазовий склад та чистоту синтезованих НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 було також досліджено методом рентгенівської дифракції (РД), результати якої представлені на Рис. 1.4. Усі дифракційні піки відповідають структурі гранецентрованої кубічної інверсної шпінелі (Рис. 1.4 вставка; просторова група $Fd\bar{3}m$) без будь-яких інших фаз та включень. Монокристалічні НЧ NiFe_2O_4 з інверсною структурою шпінелі та просторовою групою $Fd\bar{3}m$ отримані методом співосадження досліджувались авторами роботи [27]. Характеризація структури НЧ проводилась методами рентгенівської дифракції (Рис. 1.5 в), високороздільної растрової (Рис. 1.5 б) та просвічуючої (Рис. 1.5 а) електронної мікроскопії. Подібне дослідження монокристалічних нанокристалітів фериту нікелю октаедричної форми синтезованих гідротермальним методом було проведено авторами роботи [28].

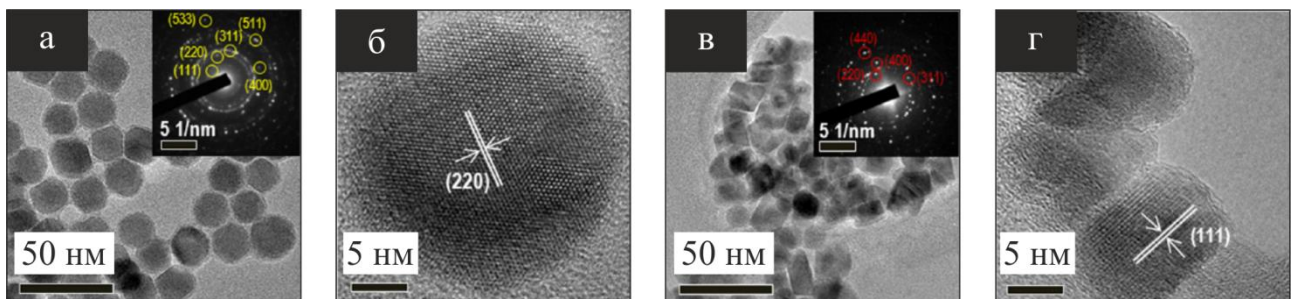


Рис. 1.3. Типові мікроснімки просвічуючої електронної (а, в) та високороздільної просвічуючої електронної (б, г) мікроскопії для НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 . Вставки у зображеннях (а) і (в) показують дифракційні картини НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 , відповідно. Із роботи [26]

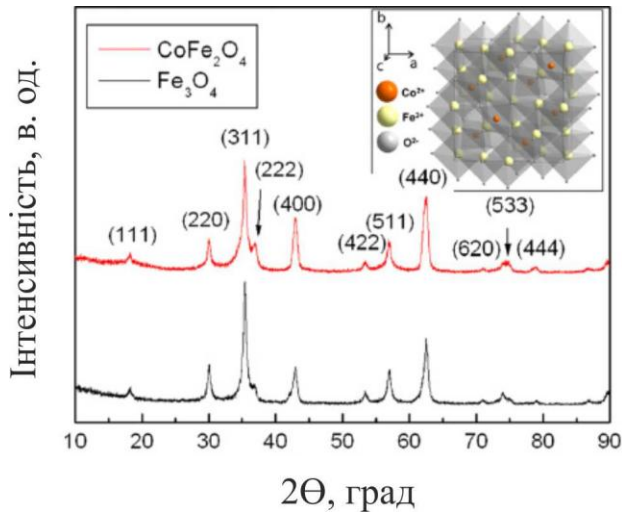


Рис. 1.4. Рентгенівська дифракція для НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 . Вставка показує схематичне зображення структури кристалу інверсної шпінелі CoFe_2O_4 . Із роботи [26]

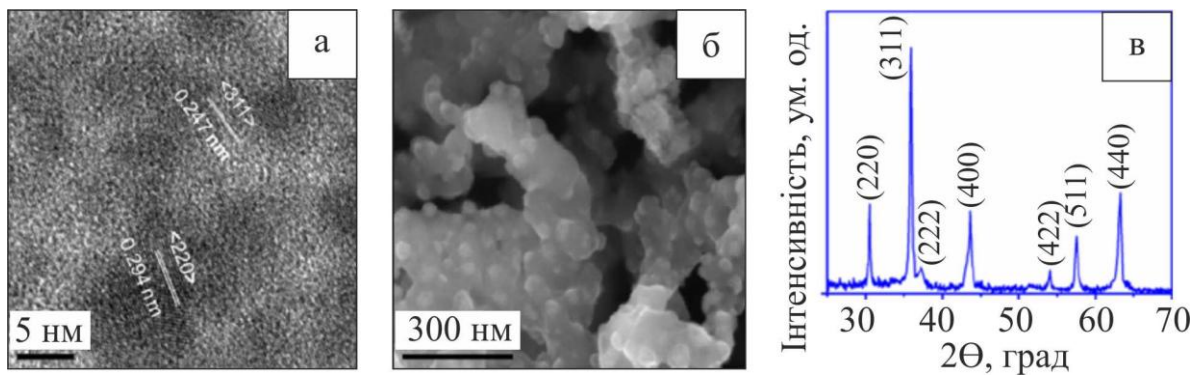


Рис. 1.5. Високороздільні просвічуюча електронна (а) і растрова електронна (б) мікроскопія та рентгенівська дифракція (в) для монокристалічних НЧ NiFe_2O_4 отриманих методом співосадження. Із роботи [27]

1.2 Синтез та структурний стан нанорозмірного графену

Графен можна уявити як одну площину графіту відокремлену від об'ємного кристалу. Різноманіття його хімічних і фізичних властивостей обумовлено своєрідною кристалічною структурою і π -електронами атомів вуглецю [29]. На сьогоднішній день, найкращим методом отримання графену високої якості на порівняно великих площах є ХОПФ (Хімічне осадження з парової фази). Однак, через свою дороговизну він використовується для виготовлення лише одиничних прототипів приладів і далекий від масштабного промислового виробництва.

Тому, сьогоднішній розвиток досліджень графену направлений на пошук масштабованих та дешевих методів виробництва цього матеріалу. Одним із них є рідинне відшарування, що широко використовується для отримання розчинів 2D-матеріалів. Даний метод полягає в ультразвуковій обробці [30, 31] або високошвидкісному перемішуванні [32] порошку графіту у спеціальних органічних розчинниках таких як N-метилпіролідон (НМП), диметилацетамід (ДМА), диметилформамід (ДМФ). Основна ідея методу полягає у використанні таких розчинників, поверхнева енергія яких близька до поверхневої енергії матеріалу для відшарування. Використання експандованого графіту (Рис. 1.6) як початкового матеріалу підвищує вихідну концентрацію мультишарового графену [33]. Процес отримання експандованого графіту полягає у проведенні хімічної обробки, результатом якої є нанокompозит графіту із атомами хімічно активних речовин, періодично розміщених між шарами графену у фрагментах графіту [34].

Подальший швидкий нагрів такого композиту до 1300 К протягом 20 с. приводить до збільшення об'єму порошку графіту приблизно у 300 разів за рахунок стрімкого збільшення відстаней між окремими шарами графіту.

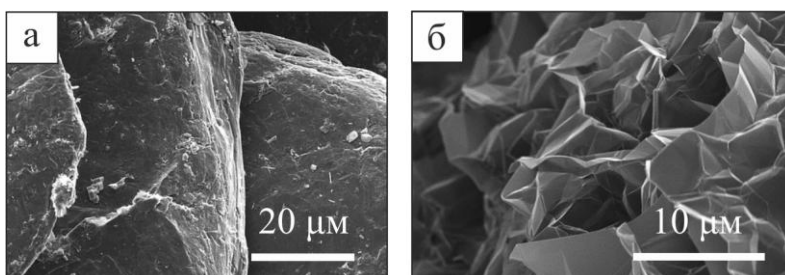


Рис. 1.6. Природній (а) та експандований (б) графіт. Із роботи [34]

Особливий інтерес останнім часом привертають композитні матеріали на основі оксиду графену [35-37] та відновленого оксиду графену (ВОГ) [38, 39]. На відміну від графену, оксид графену модифікований епоксидними, карбоксильними та гідроксильними групами, хаотично розподіленими по поверхні графену (Рис. 1.7). ВОГ прийнято називати хімічно або термічно оброблений оксид графену із метою видалення оксидних груп із його поверхні. У результаті отримують високодефектний графен, що може бути ефективно використаний в області сенсорики [40-44]. Ефективним методом структурного аналізу графенових матеріалів вважається Раманівська спектроскопія [47, 48]. Цей метод дозволяє отримувати важливу інформацію стосовно конфігурації атомних зв'язків у карбонових структурах.

Раманівський спектр графіту (Рис. 1.8) має головний G пік на частоті 1580 см^{-1} , що відповідає за натяг решітки графіту у площині, тоді як менший за інтенсивністю D пік при 1355 см^{-1} характеризує вібрацію гексагональних карбонових кілець. D пік відсутній у піролітичному графіті та притаманний лише полікристалічним зразкам. Тому його часто використовують для аналізу ступеню дефектності матеріалу. Окислення приводить до зростання інтенсивності D піку, а величина його раманівського зсуву зміщується до 1593 см^{-1} .

1.3 Формування упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену

1.3.1 Методика отримання чутливих елементів

Дослідження електрофізичних властивостей УМНЧ або нанорозмірного МШГ передбачає формування суцільних плівок цих матеріалів на підкладках відносно великої площі (Рис. 1.9). Більш того, цікавим є формування комбінованих мультишарів таких матеріалів для створення приладів із наперед заданими характеристиками. Для отримання суцільних шарів створено чимало методів таких як занурення [49], спін-коатинг [50], розпилення спреєм [51, 52], Ленгмюра – Блоджетт [53-55] та ін.

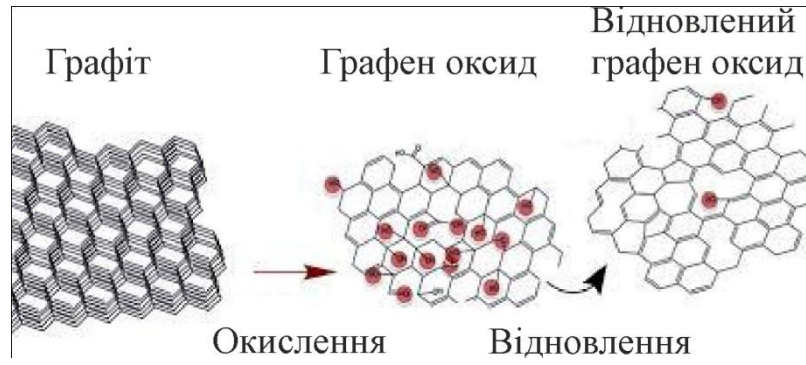


Рис. 1.7. Схематичне зображення процесу формування відновленого оксиду графену. Із роботи [45]

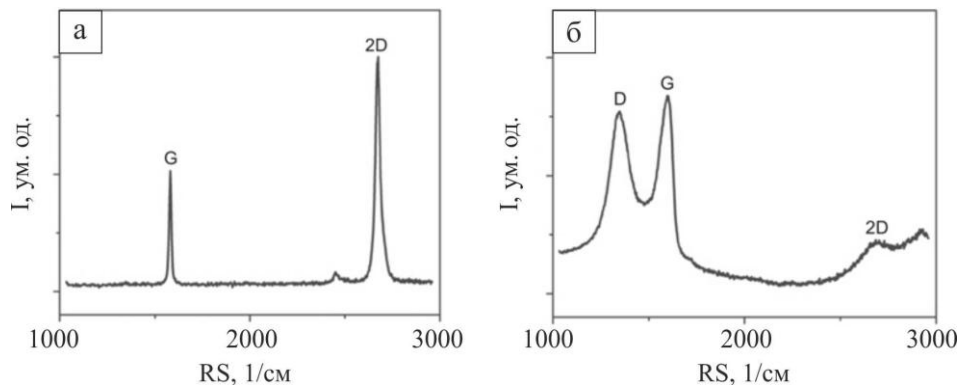


Рис. 1.8. Типові Раманівські спектри графену (а) та оксиду графену (б). Із роботи [46]

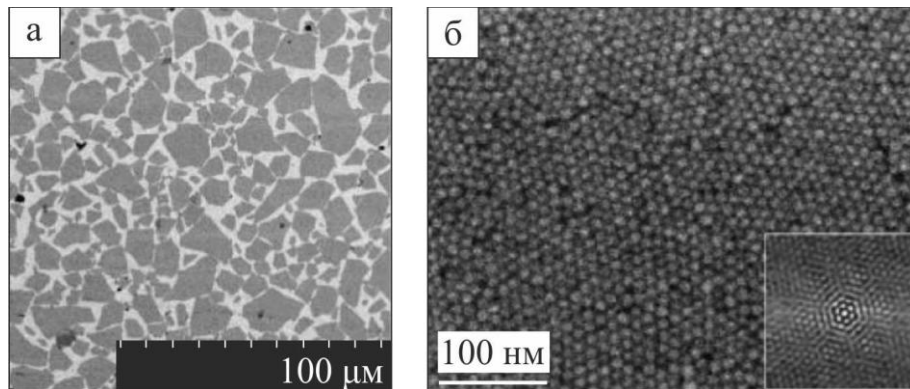


Рис. 1.9. Зображення шару графен оксиду (а) та масиву наночастинок (б) отриманих методом Ленгмюра – Блоджетт. Із робіт [54, 61]

Їх комбінування дозволяє успішно створювати мультишари будь-яких матеріалів із довільною послідовністю. Важливу роль при формуванні суцільного шару відіграє концентрація матеріалу у розчиннику. Це стосується переважно методів занурення та спін-коатингу, де за низьких концентрацій практично неможливо отримати суцільний шар матеріалу на поверхні підкладки. Для методу Ленгмюра – Блоджетт низька концентрація компенсується більшою кількістю матеріалу нанесеного на поверхню розділу вода/повітря. Особливості розподілу магнітних НЧ оксидів заліза нанесених методом спін-коатингу на підкладки Si/SiO₂ досліджувались у роботі [56]. Вплив надлишкової концентрації сурфактанту на рівномірне упорядкування НЧ FePt на підкладках Si/SiO₂ вивчався авторами роботи [57] із використанням методу занурення.

Сучасні технології синтезу НЧ дозволяють досягати їх відносно високих концентрацій у розчині. У свою чергу розчини нанорозмірного МШГ зазвичай мають низьку концентрацію (порядку 1 мг/мл), що передбачає використання методу Ленгмюра – Блоджетт для формування суцільних плівок на поверхні підкладок. Так, авторами робіт [58] було сформовано суцільні шари МШГ із використанням вищезазначеної технології. Як альтернативний варіант часто формують шари оксиду графену із подальшим його відновленням для видалення оксидних груп. Використовуючи такий підхід авторами роботи [59] були сформовані шари із ВОГ на гнучкій полімерній підкладці. Їх особливість полягає у високій концентрації дефектів, що вкрай важливо для побудови чутливих елементів наноелектронних приладів.

Так, наприклад, чутливість газових датчиків на основі графену сильно залежить від густини дефектів у площині фрагментів графену [60]. Поряд із пошаровим формуванням чутливих елементів досить часто використовують методики термічного випарування у вакуумі і хімічної модифікації для декорування поверхні графену наночастинками. При термічному випаруванні на поверхні графену формуються металічні кластери, що обумовлено особливостями її змочування [62]. Розмір таких кластерів залежить від кількості нанесеного матеріалу та температури підкладки. У свою чергу, створення

нанокompatитних матеріалів шляхом хімічної функціоналізації графену або графен оксиду дозволяє отримувати декорований графен безпосередньо у розчинах. В останньому випадку область використання структури значно ширша. Зазначені підходи дозволяють декорувати поверхню графену різноманітними НЧ забезпечуючи відмінну взаємодію на електронному рівні.

Авторами роботи [63] було синтезовано нанокompatит Графен/НЧ Fe_3O_4 , який може бути використаний для очистки води від органічних забрудників (Рис. 1.10), а у роботі [64] зазначається ефективність подібного матеріалу при використанні для магніто-резонансної томографії, поглинання мікрохвильового випромінювання та ін.

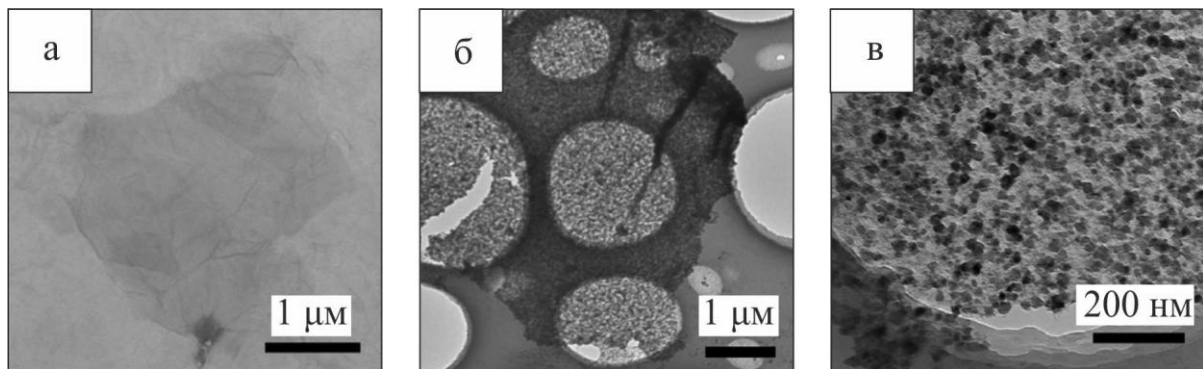


Рис. 1.10. Зображення із просвічуючої електронної мікроскопії для композиту Графен/НЧ Fe_3O_4 . Із роботи [63]

У роботі [65] описані ефективні датчики на основі нанокompatиту Графен/НЧ Au для детектування біологічних молекул. Декорування поверхні ХОПФ графену наночастинками Pt отриманими методом електронно-променевого випарування дозволило створити чутливі до газу H_2 елементи [66]. Більш того, автори відмічають, що декорування графену наночастинками відбувається переважно по границям зерен.

1.3.2 Магнітні властивості масивів наночастинок та нанокompatитів

Магнітні нанокompatити вважаються одним із перспективних типів новітніх магнітних матеріалів. До них відносять як натуральні так і штучні суміші магнітних нанорозмірних частинок вбудованих до немагнітної діелектричної,

напівпровідникової або металічної матриці. Дослідження таких систем необхідне для більш глибокого розуміння їх магнітних властивостей (розмірні ефекти), а також внаслідок їх унікального науково-технічного використання [67]. Найчастіше такі системи представлені гранульованими сплавами, які складаються із магнітних частинок (Fe, Ni, Co) вбудованих до немагнітної матриці (SiO_2 , BN, Al_2O_3 , Cu та ін.). Цікавість до таких систем полягає у можливості отримання наперед заданих магнітних властивостей шляхом контролю розмірів частинок, товщини та типу немагнітної матриці [68, 69]. Так, можливість виникнення гігантського магнітоопору (ГМО) у магнітно неоднорідному середовищі із одно-доменними феромагнітними гранулами було експериментально продемонстровано Хіао та ін ще у 1992 році [70]. Дослідження показали залежність величини ГМО від розмірів магнітних частинок Fe або Co у провідній матриці Cu. У гранульованих сплавах явище ГМО - ізотропна величина. Тобто перпендикулярний та повздовжній магнітоопір (МО) суттєво не відрізняються, а додатковий електричний опір обумовлено розсіюванням на феромагнітних частинках. Більш широко ГМО пояснюється інтерфейсним спін-залежним розсіюванням [71, 72], де важливу роль відіграє шорсткість інтерфейсів [73]. Вивчення ГМО у магнітних/немагнітних гранульованих сплавах Co/Cu, Co/Ag, Fe/Ag та Fe/Cu спричинило розвиток нового напрямку дослідження магнітотранспорту у магнітних плівках [74]. Автори роботи [75] показали вплив спін-залежного розсіювання на магнітних інтерфейсах на формування ГМО у гранульованих сплавах. Результати роботи пояснюють причини збільшення опору і магнітоопору із зменшенням розмірів магнітних зерен.

Цікавими для дослідження також вважають нанокompозити із діелектричною матрицею, які перспективні для використання у діапазоні високих частот. Високе значення величини магнітної проникності на частотах до 1 ГГц було продемонстровано авторами робіт [76-78] для композитних тонких плівок із наночастинками Co. З іншого боку автори роботи [79] зазначають про можливість використання багатофазних нанокompозитів на основі ВОГ та суперпарамагнітних наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вбудованих до полімерної провідної

матриці для ефективного поглинання мікрохвильового випромінювання. У даному випадку вимірювання проводились у діапазоні частот 8.2-12.4 ГГц, а величина ефективності екранування склала порядку 90 dB.

Самоупорядковані масиви магнітних НЧ вбудованих до напівпровідникової матриці пористого кремнію виступають перспективними кандидатами для інтеграції спінтронних елементів безпосередньо до структури електронного мікрочіпу. Так, автори роботи [80] показали залежність коерцитивної сили магнітних нанокompatитів від розмірів, форми і особливостей пакування НЧ Co або Ni, а також від морфології поверхні пористого кремнію. Нанокompatитам $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ отриманим золь-гель методом авторами роботи [81] характерне майже лінійне намагнічення у залежності від концентрації НЧ NiFe_2O_4 .

Слід наголосити, що зазвичай плівкова геометрія спін-вентилів [82-85] передбачає наявність суцільної феромагнітної плівки із великими магнітними доменами, що контактують одне з одним. Нижче деякого критичного діаметру утворення магнітних доменів стає енергетично не вигідним. Внаслідок цього частинка переходить до одно-доменного стану, а її поведінка починає сильно залежати від відношення $U_a/k_B T$, де U_a характеризує енергію магнітної анізотропії частинки, а k_B – константа Больцмана. При низьких значеннях $U_a/k_B T$ частинка поводить себе як парамагнітний атом (суперпарамагнетизм), тоді як при $U_a/k_B T \gg 1$ її магнітний момент коливається між напрямками, що відповідають мінімумам вільної енергії [70]. Перемагнічення у цьому випадку відбувається шляхом когерентного обертання спінів. У гранульованих системах із малими одно-доменними частинками розміри феромагнітних доменів залишаються незмінними. Зовнішнє поле лише обертає магнітні вісі частинок. Обертання до повного вирівнювання всіх магнітних осей поступово зменшує опір [86]. Петля гістерезису гранульованої магнітної системи описує обертання магнітних осей. Значення D_{cr} можуть лежати у діапазоні від 10 до 800 нм, але для більшості матеріалів вони складають менше 100 нм. Величини діаметру однодоменності для феритів шпінелі Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 при кімнатній температурі наведені у табл. 1.1.

Величина критичного діаметру переходу до одно-доменного стану, вісь легкого намагнічення та температура Кюрі для феритів шпінелі Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4

Ферит	$D_{\text{кр}}$, нм	Вісь легкого намагнічення	Температура Кюрі, К
Fe_3O_4	128 [87]	111 [88]	858 [89]
NiFe_2O_4	100 [90]	111 [91]	865 [92]
CoFe_2O_4	70 [93]	100 [91]	793 [94]

Магнітна поведінка НЧ у залежності від їх розміру представлена на рис. 1.11. При рівномірному намагніченні магнітні моменти кожної частинки орієнтовані за напрямом легкої осі, що зазвичай відповідає деякому кристалографічному напрямку та визначається магнітокристалічною анізотропією матеріалу (K), яка виникає внаслідок спин-орбітального зв'язку. Вісь легкого намагнічення не залежить від форми та обумовлена структурою матеріалу. Напрямок легкої осі для феритів шпінелі Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 при кімнатній температурі приведені у табл. 1.1.

Уперше магнітні властивості феритів були пояснені Неєлем, який встановив, що повний магнітний момент є сумою магнітних моментів окремих решіток. У феритах шпінелі розподіл катіонів між октаедричними та тетраедричними сторонами може впливати на такі фундаментальні магнітні властивості як насичення намагніченості, обмінна взаємодія та температура ферромагнітного упорядкування [95]. Температуру Кюрі для цих матеріалів приведено у табл. 1.1.

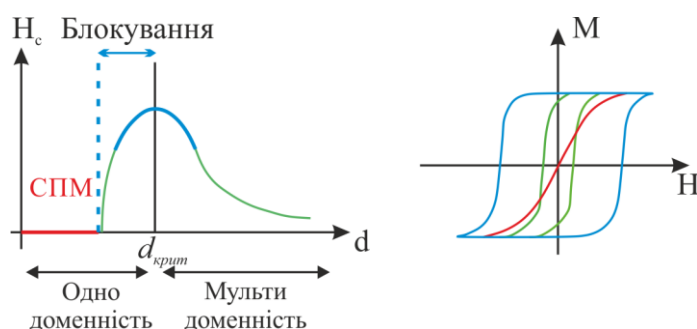


Рис. 1.11. Магнітні характеристики наночастинок у залежності від їх розміру. Із роботи [98]

Найчастіше магнітні властивості НЧ феритів шпінелі характеризують за допомогою вібраційної магнітометрії (ВМ). Синтезовані гідротермальним методом НЧ NiFe_2O_4 досліджувались у роботі [96]. Отримані криві намагнічення, що представлені на рис. 1.12 б типові для м'яких магнітних матеріалів, а "S" – подібна форма із незначною коерцитивністю ($H_c = 0.60$ та 0.64 Oe) свідчить про присутність малих суперпарамагнітних частинок. Методом ВМ автори роботи [97] досліджували магнітні властивості НЧ CoFe_2O_4 . Отримані високі значення коерцитивності та низьке насичення намагніченості при 77 К автори пояснюють ростом магнітної анізотропії, що стримує упорядкування моментів у зовнішньому магнітному полі (рис. 1.12 а).

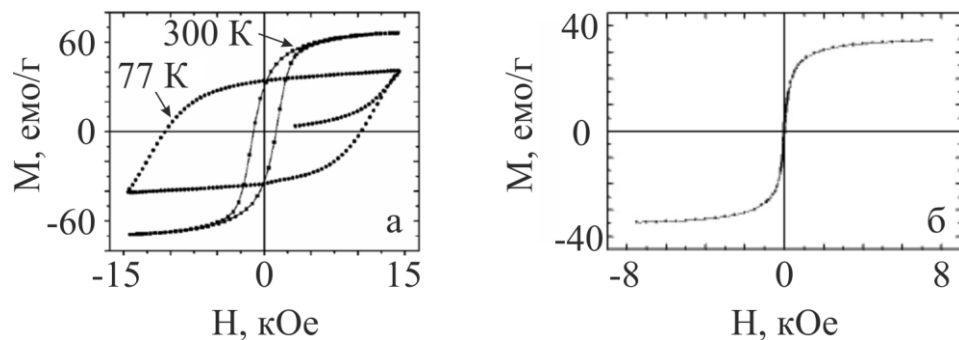


Рис. 1.12. Криві намагнічення для НЧ CoFe_2O_4 середнього розміру 24 нм при кімнатній температурі та 77 К (а) і для НЧ NiFe_2O_4 із середнім розміром 12 нм (б). Із робіт [97, 96]

Відпал НЧ феритів шпінелі може призводити до укрупнення НЧ та/або утворення чистих фаз складових магнітних матеріалів. Вбудовані до матриць провідних немагнітних металів, наприклад Cu , Au , Ag , такі системи можуть проявляти магніторезистивні властивості за рахунок спин-обмінної взаємодії на феромагнітно/парамагнітних інтерфейсах. Так, авторами роботи [99] спостерігався ефект аномального позитивного магнітоопору (рис. 1.13) для гранульованої системи $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$. Магніторезистивні властивості упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 вбудованих у провідну матрицю Cu розглядалися у роботі [100].

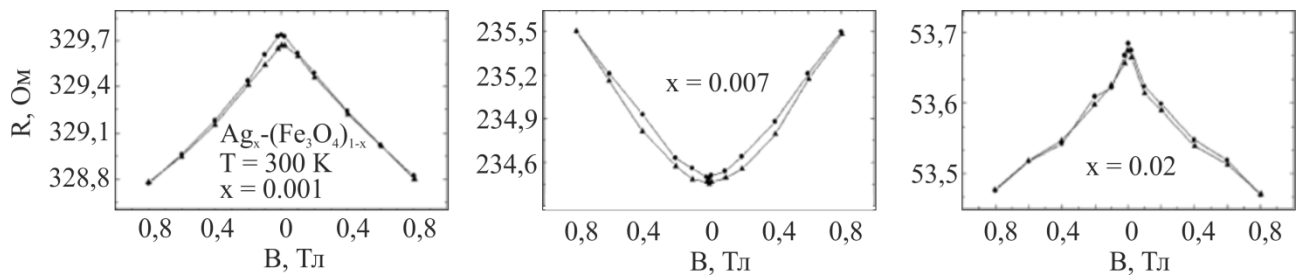


Рис. 1.13. Магніторезистивні залежності для гранульованої системи $\text{Ag}_x\text{-(Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ при кімнатній температурі та різних концентраціях Ag (x). Із роботи [99]

1.3.3 Газова чутливість наноструктурованих датчиків

Окрім використання у датчиках магнітних величин упорядковані масиви магнітних оксидних НЧ знаходять своє застосування у хімічних датчиках газу. Чутливість таких структур підвищується із збільшенням кількості шарів НЧ. До особливостей газових датчиків на основі оксидних НЧ відносяться високі робочі температури порядку 470-670 К, обумовлені особливостями процесів адсорбції молекул газу на поверхні НЧ [101]. За кімнатних температур молекули газу слабо взаємодіють із НЧ, що обумовлює необхідність її підвищення для збільшення ефективності хімічної взаємодії. Перевагами датчиків на основі НЧ вважають у рази більшу площу активної поверхні, що суттєво впливає на чутливість датчиків яка може досягати величини порядку 1000% від початкового значення. На відміну від масивів НЧ, шари нанорозмірного МШГ чутливі до деяких шкідливих газів навіть при кімнатних температурах, але із значно нижчою чутливістю. Проте, відсутність необхідності використання високих температур, значно менша величина електричного опору і, як наслідок, менше енергоспоживання та велика площа активної поверхні, роблять шари нанорозмірного МШГ бездоганним кандидатом для використання як газових датчиків для мобільних автономних приладів, де енергоспоживання відіграє вкрай важливу роль при виборі електронних елементів. Чутливість газових датчиків визначається як зміна вимірюваного сигналу у залежності від концентрації досліджуваного газу. Зазвичай у хімічних датчиках для визначення цієї величини вимірюється зміна електричного струму (або опору) за формулою:

$$S = \frac{|I - I_n|}{I_n} \cdot 100\% = \frac{\Delta I}{I_n} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Уперше чутливість графену до газів було досліджено Новоселовим та ін [105]. Автори показали можливість графену детектувати навіть окрему молекулу газу внаслідок низької величини електронного шуму [102] (рис. 1.14 а). Однак, як було показано авторами робіт [106, 107], у реальних умовах досить складно досягти такого рівня.

Переважну більшість газових датчиків на основі графену виготовляють із використанням ВОГ. Це обумовлено високою густиною дефектів та хімічних груп, які підвищують здатність адсорбції молекул шкідливих газів. Авторами роботи [108] було виготовлено датчик газу із використанням ВОГ у якості матеріалу чутливого елементу. Сформовані на підкладці мережі із відшарованого ОГ відновлювались у парах гідрозин гідрату. Такі ВОГ датчики чутливі до хімічних та вибухонебезпечних молекул у діапазоні рівному одній частинці на мільярд (чнмд). Одним із недоліків цих чутливих елементів вважається їх низька вибірковість до газів. Проте, авторами роботи [109] вибірковість було істотно покращено шляхом використання масиву таких чутливих елементів. Покращення чутливості до газу NO_2 також спостерігалось після обробки графену озоном [110].

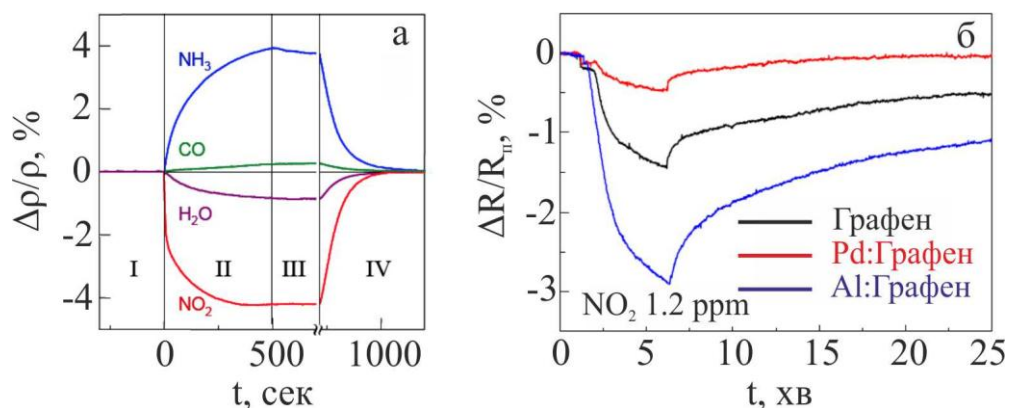


Рис. 1.14. Чутливість графену до молекул NO_2 , NH_3 , CO та H_2O (а) та чутливість графену декорованого НЧ із високим (Pd) та низьким (Al) значенням величини роботи виходу (б). Із роботи [102, 103]

Оскільки графен має обмежену хемосорбцію молекул газу, перспективним напрямом покращення його чутливості є підвищення рівня його дефектності фізичними методами або хімічною модифікацією [111].

Цікавим та відносно новим способом впливу на чутливість є декорування поверхні нанорозмірного МШГ масивами НЧ [112-114]. Величина впливу та його знак обумовлюються типом як НЧ так і досліджуваного газу. Гібридним структурам на основі графену та традиційних матеріалів газових датчиків (благородні метали, оксиди металів) властиві покращені характеристики через синергетичний ефект між ними. Графен підвищує провідність наноструктур із НЧ оксидів металів та прискорює передачу електронів утворених внаслідок взаємодії із газом до контактних електродів. Декорування запобігає утворенню агломерацій під час висихання розчину, а також забезпечує рівномірний розподіл НЧ по поверхні графену. Таким чином, ефективна площа поверхні взаємодії із газом зростає у рази. Зазвичай такі гібридні наноструктури отримують хімічним шляхом (див. пункт 1.3.1.) або безпосереднім змішуванням двох заздалегідь підготовлених розчинів. Масиви НЧ впливають на роботу виходу графену виступаючи у ролі донорів або акцепторів електронів. Так, наприклад, декорування поверхні графену наночастинками Pd приводить до зниження чутливості до газу NO_2 , тоді як НЧ Al її підвищують [103]. Декорування поверхні графену матеріалами із високою роботою виходу приводить до підвищення концентрації діркових носіїв заряду обмежуючи електронну провідність між графеном та молекулами газу NO_2 та знижуючи чутливість до нього. Авторами роботи [115] було показано підвищення чутливості до газу NO_2 при кімнатній температурі після інтеркаляції нанокристалів Co_3O_4 , що з одного боку пояснюється збільшенням площі активної поверхні за рахунок формування поруватої структури [116-119], а з іншого підвищенням іонної взаємодії між Co-O завдяки звязку між Co і поверхнею графену [120]. Вражаючої чутливості датчика порядку 11 % при концентрації газу H_2S 5 чнмд та кімнатній температурі вдалося досягти авторам роботи [121] із використанням наногібриду Cu_2O -графен. Денг та ін. синтезували Cu_2O нанодропи на поверхні VOG та побудували датчик газу

NO₂. Чутливість складала порядку 68% при концентрації газу NO₂ рівній 2 частинки на мільйон (чнм) [122].

Окрім детектування газів ведуться активні дослідження можливості використання унікальних властивостей графену та НЧ у якості детекторів біологічних об'єктів. Нещодавно науковцям вдалося створити електронні біодатчики для життєво важливих біологічних елементів, таких як сахариди, протеїни, глюкоза та ін. [123]. Композитні матеріали на основі НЧ та графен оксиду досліджувались авторами роботи [124] для використання у якості маркерів клітинної магнітно-резонансної терапії. Автори підкреслюють гарну фізіологічну стабільність та низьку токсичність виготовленого матеріалу. Більш того, такі композити показують значно вищу чутливість у порівнянні із ізольованими НЧ Fe₃O₄. Комбінування графену із НЧ Au відкриває шлях до створення точних та швидких біологічних детекторів ДНК, і як наслідок створення фундаменту для діагностики генетичних захворювань [125]. Окрім високої чутливості такі датчики здатні розрізняти невідповідності у послідовностях ДНК. Враховуючи вищесказане, комбінування графену і НЧ при формуванні чутливих елементів вважається перспективним напрямом вдосконалення характеристик фізико-хімічних датчиків та створення нових чутливих елементів.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних даних стосовно методик синтезу розчинів наночастинок та графену і використання їх властивостей у приладовій базі сенсорики дозволяє зробити такі висновки:

- магнітні властивості наночастинок Fe₃O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ сильно залежать від їх розміру та температури, а помітна газова чутливість досягається лише при високих робочих температурах;

- спін-залежне розсіювання електронів на межах поділу феромагнітного та немагнітного матеріалів у системах із магнітними гранулами вбудованими до провідної металевої немагнітної матриці сприяє виникненню МО;

- чутливі елементи сформовані із фрагментів мультишарового графену показують високу чутливість до шкідливих газів та біологічних об'єктів за умов атмосфери, а підвищення чутливості досягається декоруванням поверхні наночастинками або хімічною функціоналізацією;

2. Літературний аналіз послужив методологічною основою для проведення досліджень взаємного зв'язку між магніторезистивними властивостями, газовою чутливістю, структурно-фазовим станом і умовами формування наноструктурованих чутливих елементів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Проаналізувавши літературні дані про сучасні напрями досліджень магніторезистивних, оптичних, магніто-оптичних властивостей і газової чутливості наноструктурованих систем та можливості їх використання як чутливих елементів приладів сенсорики, таких як датчики магнітних величин та датчики шкідливого газу, наші дослідження можна представити у вигляді наступних етапів.

На першому етапі була окреслена загальна стратегія досліджень, які стосуються вивчення процесів, що впливають на робочі характеристики датчиків (величина МО, коецитивність, намагніченість, параметри отримання), а також використання нових перспективних матеріалів, а саме наночастинок магнітних матеріалів та нанорозмірного мультишарового графену, як чутливих елементів.

На другому етапі була проведена розробка серії програмно-апаратних комплексів із використанням сучасного вимірювального обладнання для проведення досліджень у таких напрямках:

дослідження магнітооптичного ефекту Керра упорядкованих масивів магнітних НЧ та елементів на їх основі;

дослідження магніторезистивних властивостей зразків датчиків магнітного поля з пропусканням струму у площині зразка (current in plane (CIP) геометрія);

дослідження чутливості до газів масивів магнітних НЧ вбудованих до матиці МШГ;

дослідження впливу геометрії магнітного поля на магніторезистивні властивості масивів НЧ у ПНМ Ag або МШГ.

Для вирішення поставлених задач були використані наступні експериментальні методи:

- високоточна лазерна різка для виготовлення як зразків однакової форми так і спеціальних шаблонів для омичних контактів заданої конфігурації;

- методики Ленгмюра – Блоджетт та спіно-коатингу для формування якісних упорядкованих масивів НЧ та шарів МШГ;
- Брюстерівська та оптична мікроскопія для контролю формування плівок на водній поверхні;
- вимірювання величини контактного кута між наноструктурованою поверхнею та водою для оцінки властивостей змочування сформованих плівок.
- термічна конденсація металу у вакуумі для формування ПНМ;
- температурна обробка у вакуумі для дослідження зміни структурно-фазового стану;
- електронна мікроскопія, електронно- і рентгенографія та Раманівська спектроскопія для вивчення фазових перетворень;
- атомно-силова та растрова електронна мікроскопія для вивчення морфології досліджуваних структур;
- методи еліпсометрії, спектрофотометрії і МОКЕ для вивчення оптичних та магніто-оптичних властивостей наноструктур;
- вимірювання МО для отримання інформації про робочі характеристики датчиків магнітного поля;
- вимірювання електричного опору у атмосфері шкідливих газів для отримання інформації про робочі характеристики наноструктурованих газових датчиків.

Далі будуть викладені методики формування та дослідження наноструктурованих приладових систем для використання у якості чутливих елементів магніторезистивних і газових датчиків.

2.1 Методика формування плівок наноструктурованих матеріалів на поверхні розділу вода/повітря

Необхідною умовою отримання ефективних функціональних елементів наноелектроніки є висока якість їх окремих складових. У такому разі можливо досконало прослідкувати вплив кожного фрагменту на вихідні параметри

наноелектронного приладу. Ключове питання при побудові систем на основі наноматеріалів полягає у характері їх розподілу на підкладках. Наноструктури на їх основі можуть бути сформовані із використанням різних нанофізичних та нанохімічних шляхів. На сьогодні найефективнішим методом залишається технологія Ленгмюра – Блоджетт, яка дозволяє контролювати процес утворення наноструктурованих плівок на великих площах. Основна мета підрозділу полягає в отриманні оптимальних параметрів утворення моно- або мультишарів наноструктурованих матеріалів для їх подальшого використання в якості фрагментів чутливих елементів електронних приладів та/або датчиків.

2.1.1 Підготовка кремнієвих підкладок перед нанесенням плівок наноструктурованих матеріалів

Рівномірне перенесення сформованого на поверхні води шару будь-якого матеріалу на підкладку можливе лише за високого ступеня гідрофільності останньої. Тому етап підготовки зразків має не менш важливе значення, ніж процес формування двовимірного масиву наноструктурованого матеріалу. Електрофізичні та магніторезистивні властивості досліджувались на кремнієвих підкладках із 500 нм шаром діоксиду кремнію (Si/SiO_2 (500 нм)). Їх використання обумовлено мінімізацією впливу кремнієвої основи на проходження струму у досліджуваній системі [126]. Використане при вивченні спектрофотометричних властивостей кварцове скло дозволило розширити діапазон досліджуваних довжин хвиль до глибокого ультрафіолету. Для попередньої очистки на робочу поверхню підкладок наносився шар полімерного лаку. Після його висихання протягом 15 - 20 хв. в умовах атмосфери підкладки переносились до лазерної маркувальної системи TruMark 5000 (компанія «TRUMPF», Німеччина) для нарізання зразків однакових геометричних розмірів. Шар полімеру видалявся із поверхні зразка вже безпосередньо перед осадженням методом Ленгмюра – Блоджетт. Для покращення гідрофільних властивостей такі підкладки опромінювались ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254$ нм) протягом

15 хв. Зазначений оптимальний час було підбрано експериментально контролюючи величину контактного кута.

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

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

Вимірювання контактного кута проводилось із використанням установки CAM 200 (KSV NIMA TECHNOLOGY, Великобританія). Зразок розміщувався на горизонтальній поверхні між освітлювачем та оптичним мікроскопом. Зверху із використанням мікродозатора на зразок наносилась крапля води об'ємом 5 мкл. Зображення краплі фокусувалось об'єктивом горизонтально встановленої фотокамери. Вимірювання контактного кута проводилось в автоматичному режимі із використанням програмного забезпечення приладу.

Дослідження властивостей змочування виконувалось для зразків отриманих за методикою розглянутою у підрозділах 3.1 та 3.2. Рис. 2.1 показує результати вимірювання зміни контактного кута у процесі ультрафіолетової чистки підкладок Si/SiO₂ (500 нм).

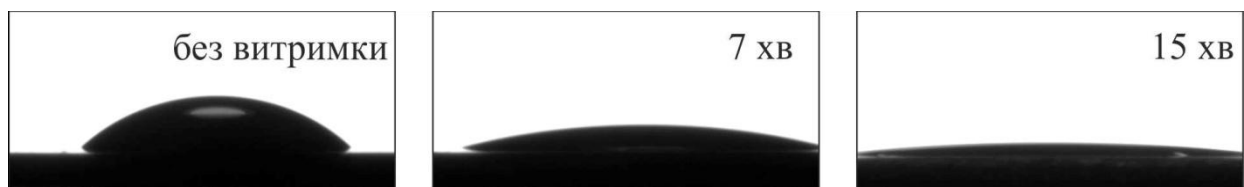


Рис. 2.1. Оптичні зображення краплі води об'ємом 5 мкл на поверхні підкладок Si/SiO₂ (500 нм) у залежності від часу витримки під ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254$ нм)

Для вимірювань було використано 15 підкладок чистого кремнію із розмірами $1 \times 1 \text{ см}^2$. Після опромінення ультрафіолетом протягом 15 хв величина контактного кута зменшилась від 47 до 10° . На рис. 2.2 приведена залежність зміни величини контактного кута від часу опромінення ультрафіолетом.

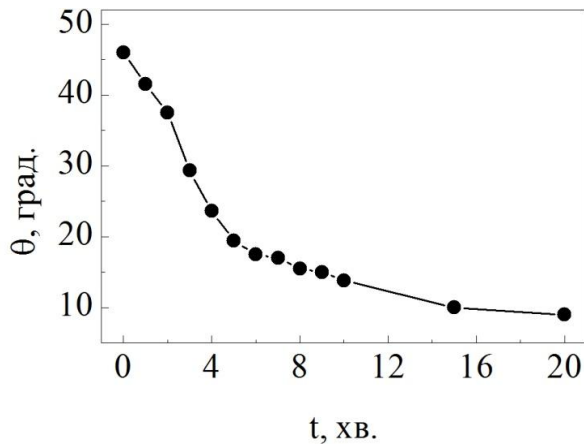


Рис. 2.2. Зміна контактного кута між краплею води об'ємом 5 мкл та поверхнею підкладки Si/SiO₂ (500 нм) у залежності від часу її обробки ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254 \text{ нм}$)

Для проведення електрофізичних досліджень на зразок наносились срібні омичні контакти товщиною 100 - 120 нм. Для цього методом лазерної різки були підготовлені спеціальні кремнієві шаблони бажаної конфігурації. Нанесення омичних контактів проводилось у вакуумній камері («BESTEC», Німеччина) при тиску залишкової атмосфери порядку 10^{-5} Па. Мікроснімок кремнієвої маски і отриманих після нанесення омичних срібних контактів приведено на рис. 2.3 а, б та рис. 2.3 в, г, відповідно. Використання таких шаблонів дозволило сформувати омичні контакти на поверхні зразка із шириною окремих фрагментів порядку 60 мкм, і відстанню між ними порядку 100 мкм.

Мікроструктурні та дифракційні дослідження проводились методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ-125К (компанія «Selmi», Україна) у світлопольному режимі та дифракції/мікродифракції електронів. У якості підкладок для цих досліджень було використано карбонові сіточки виготовлені за стандартною процедурою підготовки підкладок для мікроскопічних досліджень [127]. Плівка карбону була отримана методом термічного нанесення у вакуумній камері ВУП 5М (компанія «Selmi», Україна) при тиску залишкової атмосфери 10^{-4} Па.

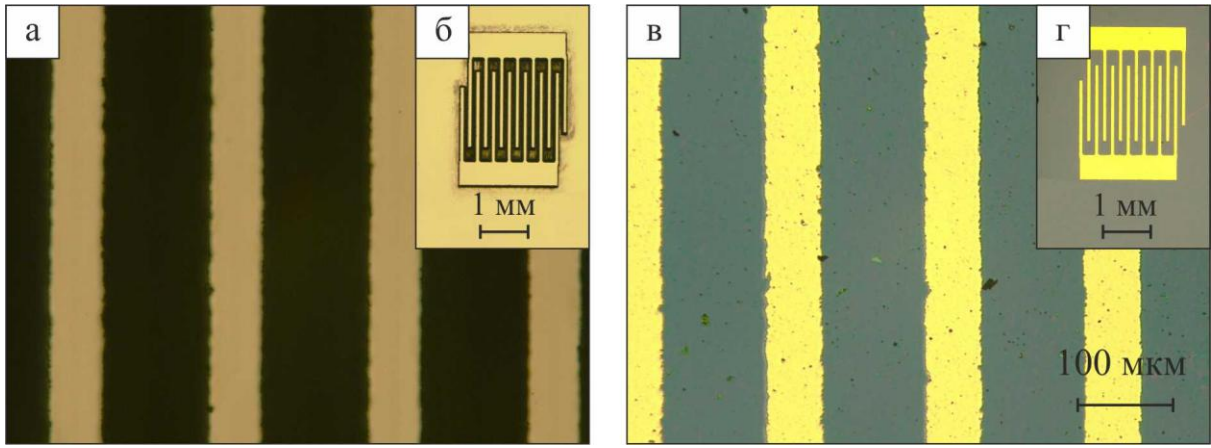


Рис. 2.3. Кремнієва маска із шаблоном (а, б) та отримані після термічного нанесення срібні омичні контакти (в, г)

2.1.2 Методика формування масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену

Наночастинки CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 і Fe_3O_4 були отримані методом хімічного синтезу авторами роботи [101] та використовувались без змін.

Розчин мультишарового графену отримувався методом відшарування експандованого графіту в органічному розчиннику НМП. Його величина поверхневої енергії співрозмірна із величиною енергії взаємодії між шарами графену [32]. Це дає змогу розділити попередньо експандовані шари графену, стабілізувати їх у розчині та запобігти повторної агломерації.

Для цього було використано коротку (60 хв) ультразвукову обробку в ультразвуковій ванні (компанії Bandelin Sonorex 200 W, Німеччина). Після відстоювання протягом 1 дня розчин центрифугувався у центрифугі «Sigma 3-30k» (компанії Sigma, Німеччина рис. 2.4 а) для видалення невідшарованих фрагментів графіту. Цей процес складається із декількох етапів (рис. 2.4 б): видалення великих фрагментів при 300-400 g (g – відцентрове прискорення) протягом 30-60 хв (збирається надосад); видалення малих фрагментів при 4500-5000 g протягом 10 хв (забирається осад); повторювані цикли чистки розчину при 300 g до відсутності осаду (збирається надосад). Як результат було отримано розчин мультишарового графену у НМП із концентрацією 0,1-0,2 мг/мл.

У дослідженнях було використано скляні шприці різного об'єму (компанії Hamilton, США), а центрифугація проводилась із використанням металевих колбочок (компанії Sigma, Німеччина), що дало змогу забезпечити максимальну чистоту експерименту. Як магнітні НЧ так і розчин МШГ наносились на підкладки модифікованим методом Ленгмюра – Блоджетт (компанії KSV NIMA TECHNOLOGY, Великобританія) із розділу повітря/вода в умовах атмосфери (рис. 2.5). Даний метод полягає у формуванні шару матеріалу на поверхні води (1) та її поступовому переносі на підкладку (4) [128]. Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприця об'ємом 50 мкл.

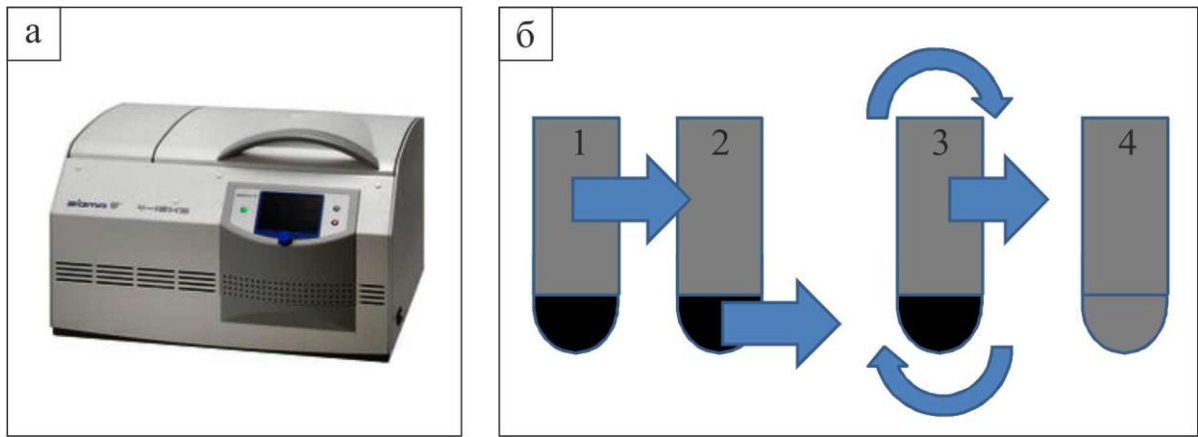


Рис. 2.4. Зображення використаної центрифуги Sigma 3-30k (а) та оптимізований процес центрифугації розчину мультишарового графену (б): 1 – видалення невідшарованих фрагментів (300 – 500 g); 2 – видалення малих фрагментів (4k – 5k g); 3 – чистка отриманого матеріалу (300 g до відсутності осаду); 4 – готовий матеріал

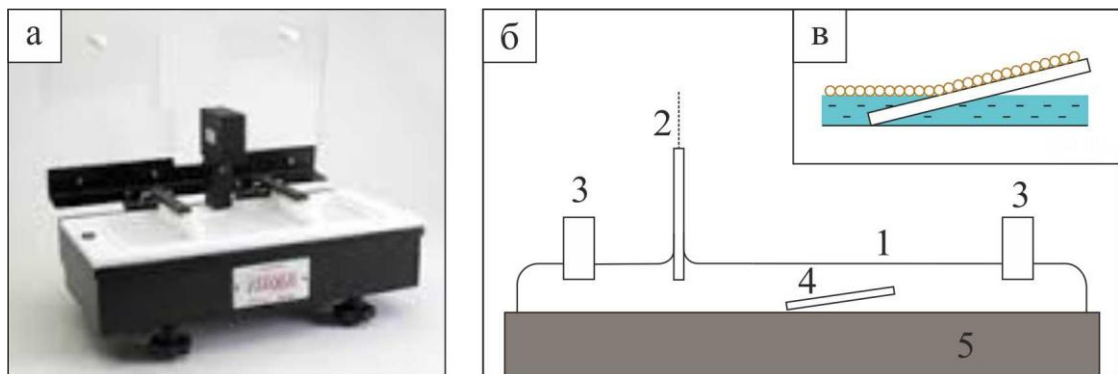


Рис. 2.5. Установка для нанесення наноструктурованих плівок методом Ленгмюра – Блоджетт (а). Схематичне зображення основних конструктивних елементів (б): 1 – поверхня води; 2 – датчик поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна. Осадження сформованого шару на підкладку (в)

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

2.1.3 Оцінка досконалості сформованих чутливих елементів

Досягнення необхідного значення величини поверхневого натягу не завжди свідчить про формування суцільного шару на поверхні води. Для більш точного контролю утворення плівок та моніторингу значення величини поверхневого натягу корисно і ефективно використовувати оптичну мікроскопію у комбінації із Брюстерівською мікроскопією. Це дає змогу наочно спостерігати за процесом формування плівок на поверхні води.

Суть методу Брюстерівської мікроскопії [129] полягає у тому, що для паралельно поляризованого пучка світла, існує кут Θ при якому відсутнє віддзеркалення від поверхні, тобто випромінювання повністю поглинається. Використання даної методики суттєво розширює можливості для дослідження формування будь-яких плівок на поверхнях рідин, оскільки кожна рідина має унікальне значення Брюстерівського кута. Для води величина цього кута складає 53° і розраховується за формулою 2.1:

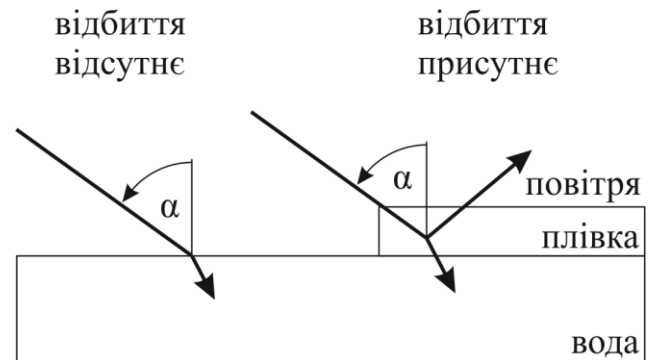
$$\theta = n_{\text{рідина}} / n_{\text{повітря}}, \quad (2.1)$$

де n – індекс заломлення відповідної фази.

Зовнішній вигляд та схематичне зображення принципу роботи використаної у дослідженнях установки для проведення Брюстерівської мікроскопії приведено на рис. 2.6. Лазерний пучок проходить через поляризатор та направляється на поверхню води із сформованим шаром матеріалу під кутом 53° . Віддзеркалені промені реєструються за допомогою об'єктиву оптичного мікроскопу. У результаті формується двокольоровий контраст на якому ділянки чорного кольору відповідають за поверхню води без матеріалу.



а



б

Рис. 2.6. Зовнішній вигляд установки для проведення Брюстерівської мікроскопії (а) та спрощене схематичне зображення принципу роботи (б)

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

Методика Ленгмюра – Блоджетт втрачає ефективність при використанні підкладок із гідрофобною поверхнею, оскільки не всі матеріали однаково якісно

можуть бути нанесені на них. Використані у дослідженнях НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 не є виключенням. У такому разі, при необхідності нанесення шару НЧ на гідрофобну поверхню доречно застосовувати методику спін-коатингу [130]. Дана технологія полягає у розподілі розчину по поверхні підкладки під дією відцентрових сил. Характер такого розподілу залежить від швидкості обертання, густини розчину та типу розчинника і поверхні. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (LOT-Oriel Group Europe, Німеччина) та схематичне зображення процесу спін-коатингу показано на рис. 2.7.

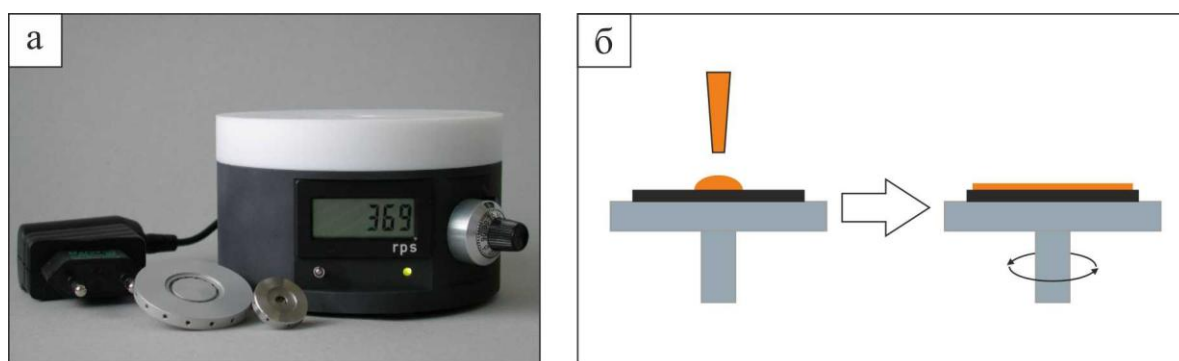


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (а) та схематичне зображення процесу спін-коатингу (б)

Перед нанесенням НЧ було проведено серію експериментів для встановлення оптимальної швидкості обертання та концентрації для отримання моношару НЧ по всій поверхні підкладки. Для цього було підготовлено розчини НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 із концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкгр/мл у хлороформі. Перед використанням НЧ знаходились у розчині толуену. Для кращого розподілу НЧ по поверхні підкладки його необхідно замінити на хлороформ, що має вищу швидкість випарування та ідеально підходить для нанесення НЧ.

Заміна відбувалась за наступною процедурою. 140 мкл висококонцентрованого розчину НЧ у толуені висушувались в умовах атмосфери. Після додавання відповідної кількості хлороформу, отриманий розчин піддавався ультразвуковій обробці протягом 20 хв. Зразки для дослідження динаміки розподілу НЧ було підготовлено капанням розчинів НЧ із

концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкгр/мл на кремнієві підкладки (Si/SiO₂ (500 нм)), що обертались із швидкостями 10, 25, 50, 75 об/с.

Аналіз структурно-фазового стану НЧ у сформованих упорядкованих масивах проводився після їх безпосереднього формування на підкладках та після термічної обробки за температур 750 К, 900 К і 1100 К. Для обробки електронограм отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії було розроблено спеціальне мультифункціональне програмне забезпечення у середовищі програмування LabVIEW 2010. Реалізований у програмі алгоритм розшифровки електронограм складається із двох етапів і відповідає загальноприйнятій методиці аналізу дифракційних картин.

На першому етапі для визначення сталої приладу C до області зображення завантажуються зображення дифракційної картини отриманої від еталонного зразка (наприклад плівки Al товщиною 30÷40 нм). За допомогою програмного функціоналу визначається центр дифракційної картини та знаходяться необхідні для розрахунку кільця. Розрахунок величини сталої приладу відбувається із використанням співвідношення:

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

де d_{hkl}^0 – міжплощинні відстані еталону;

D_{hkl}^0 – діаметри дифракційних кілець еталонного зразка.

Аналіз електронограми досліджуваного зразка відбувається на другому етапі із використанням аналогічної процедури пошуку центру та визначення дифракційних кілець для розрахунку. Відмінність від першого етапу полягає у розрахунку невідомих міжплощинних відстаней d_{hkl} та параметрів решітки (a , c) на основі діаметру дифракційних кілець та розрахованої раніше сталої приладу C . Для розрахунку використовуються відомі співвідношення 2.3 для кристалів кубічної та гексагональної сингоній. Архітектурні особливості побудови програмного забезпечення та детальний опис використаних для обробки зображень індивідуальних алгоритмів та фільтрів приведено у роботі [131].

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + h^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}.$$
(2.3)

Для дослідження плівок мультишарового графену було використано Раманівську спектроскопію. Ця методика дуже чутлива до геометричних особливостей і міжмолекулярного зв'язку та бездоганно підходить для вивчення різноманітних алотропів карбону (наприклад діаманти, карбонові нанотрубки, фулерени), де відмінність полягає лише у розміщенні атомів і природи зв'язку між ними [132]. Використовуючи дану методику можливо отримувати інформацію про структурний стан плівок без зміни та/або спеціальної підготовки підкладок.

Зовнішній вигляд використаного у дослідженнях Раманівського спектрометра alpha 300 R+ (компанія "WiTec", Німеччина) та основний принцип формування Раманівського сигналу наведено на рис. 2.8. У Раманівській спектроскопії зразок опромінюється монохроматичним пучком світла. Як наслідок фотони зазнають пружного або непружного розсіювання. Непружно розсіяне світло (Раманівське розсіювання) характеризується зменшеною або збільшеною енергією у порівнянні із енергією падаючого лазерного променя та несе інформацію про молекулярну структуру зразка. Енергія пружно розсіяного світла незмінна та називається розсіюванням Релея. У сучасних приладах останній вид випромінювання відфільтровується оскільки лише один із мільйона фотонів відповідає Раманівському розсіюванню. Раманівський спектр графену може дещо відрізнитись у залежності від типу підкладки.

Для кращого уявлення про вигляд Раманівських спектрів графену розміщеного на використаних у дослідженнях підкладках Si/SiO₂ (500 нм) було проведено дослідження графену отриманого шляхом стандартного механічного відшарування піролітичного графіту [133].

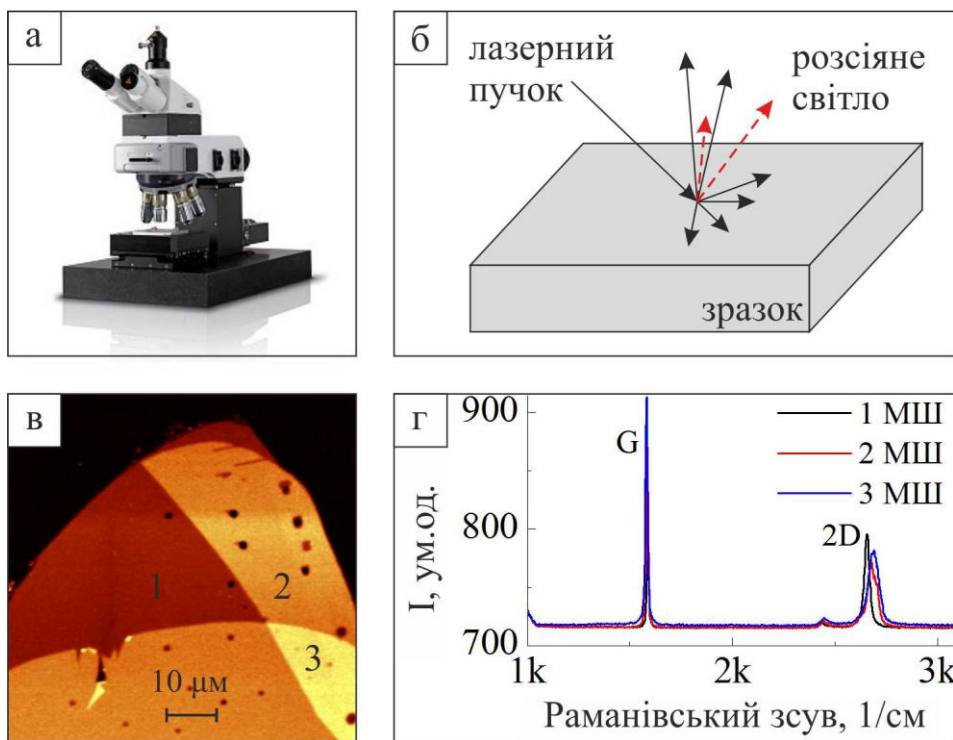


Рис. 2.8. Зовнішній вигляд Раманівського спектрометра Wites alpha 300 R+ (а), схематичне зображення принципу роботи Раманівської спектроскопії (б), Раманівська мапа (в) та спектри від моно-, дво- та тришарового графену отриманого методом стандартної механічного відшарування(г)

Для відшарування було використано спеціальний скотч, що не залишає слідів на поверхні підкладки. Рис. 2.8 в, г ілюструє відшарований таким чином графен та характер зміни раманівських спектрів у залежності від кількості шарів, що була визначена методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Спектри знімалися із використанням лазера потужністю 2 мВт і $\lambda = 532$ нм та виступали як еталонно-порівняльні спектри у подальших дослідженнях. На отриманих спектрах видно, що навіть для двох шарів графену 2D пік дещо зміщується вправо і майже вдвічі ширший у порівнянні із моношаром графену, де його інтенсивність співрозмірна із G піком при використанні підкладок Si/SiO₂ (500 нм). Така особливість дозволяє легко розрізнити моно- та мультишари графену, проте при необхідності визначення точної кількості графенових площин вона дає лише приблизні значення. Для точної оцінки цього значення використовують більш комплексні підходи в основі яких лежить порівняння відношення інтенсивності D, 2D і G піків [134]. Через відсутність подібної методики для графен оксиду на момент досліджень, нами було розроблено простий алгоритм визначення кількості шарів графен оксиду із використанням відношення $I(D+G)/I(2Si)$, що детально описана у роботі [135].

2.2 Дослідження магніторезистивних і оптичних властивостей чутливих елементів на основі наноструктурованих мультишарів

2.2.1 Обладнання для отримання провідної металевої матриці

Для дослідження магніторезистивних властивостей отримані упорядковані масиви магнітних НЧ Fe₃O₄, NiFe₂O₄ та CoFe₂O₄ було вбудовано до провідної немагнітної металевої матриці Ag. Конденсація металу проводилася у високовакуумній камері (компанія BESTAR, Німеччина) при тиску залишкових газів 10⁻⁵ Па методом термічного випарування з наважок матеріалу чистотою 99,99%.

Таким чином наносилась провідна матриця Ag різної товщини (5, 10, 15 і 20 нм) та срібні омічні контакти товщиною 100-120 нм. Матеріал для конденсації

розміщувався у вольфрамовому випарнику типу «човник». У якості джерела струму було використано блок живлення GEN8-400 (компанія TDK Lambda, Німеччина). Швидкість конденсації контролювалася у процесі осадження за допомогою вмонтованого кварцового резонатора [136] (компанія Inficon, США) та складала 0,1 нм/с при формуванні провідних матриць та 3-4 нм/с при нанесенні контактних майданчиків. Точність вимірювання складала 10%. Розрахунок товщини сконденсованої плівки проводився за співвідношенням:

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q^2} \cdot (f_q - f), \quad (2.4)$$

де D_q – густина кварцу;

D_f – густина сконденсованої речовини;

f_q – резонансна частота кварцу до початку конденсації;

f – резонансна частота кварцу після завершення конденсації;

$N_a = d_q \cdot f_q = \text{const} = 1,668 \cdot 10^3 \text{ Гц} \cdot \text{м}$.

Як підкладки для дослідження магніторезистивних, оптичних, магніто-оптичних властивостей та чутливості до шкідливих газів наноструктурованих приладів було використано пластини монокристалічного кремнію з орієнтацією (100) з шаром діоксиду кремнію (SiO_2 (500 нм)), а для дослідження особливостей структурно-фазового стану використовувались плівки-підкладки аморфного вуглецю сконденсовані на скол монокристалу NaCl, із подальшим препаруванням на опорні мікроскопічні сіточки.

Провідна матриця Ag різної товщини отримувалась в одному технологічному процесі із використанням спеціально сконструйованого тримача із інтегрованою заслонкою та програмно-апаратного комплексу для пошарового нанесення плівок [137]. Для проектування комп'ютерної моделі тримача було використано програмне середовище Solid Works 2013. Тримач повністю складається із нержавіючої сталі та не має обмежень для використання у вакуумних умовах.

2.2.2 Автоматизований комплекс для дослідження магніторезистивних властивостей наночастинок у провідній матриці

Для дослідження магніторезистивних властивостей, упорядковані масиви НЧ було вбудовано до провідної немагнітної матриці. Важливою умовою дослідження магнітоопору таких структур є високі вимоги до точності вимірювання електричного опору зразка. У залежності від типу використаних матеріалів та конфігурації вимірювальної системи електричний опір змінюється у діапазоні 0,1 - 30%. Тому для отримання достовірних даних велика увага приділяється вибору методики вимірювання зміни величини електричного опору та електронних вимірювальних приладів, що дозволяють реалізувати поставлені задачі. Загальноприйнята методика вимірювання електричного опору плівкових зразків полягає у використанні 4 електричних контактів, два із яких служать для пропускання струму, і два для вимірювання напруги. У залежності від розташування вимірювальних контактів розрізняють лінійну та Ван-дер-Пау геометрії [138] (рис. 2.9). Перевагою геометрії Ван-дер-Пау (див. рис. 2.9 а) є можливість розрахунку питомого опору без будь-яких даних про геометричні розміри зразка [139]. При лінійній геометрії вимірювання опору (рис. 2.9 б) розрізняють перпендикулярну (current-perpendicular-to-plane або CPP конфігурація) або паралельну (current-in-plane або CIP конфігурація) до площини зразка геометрії проходження струму.

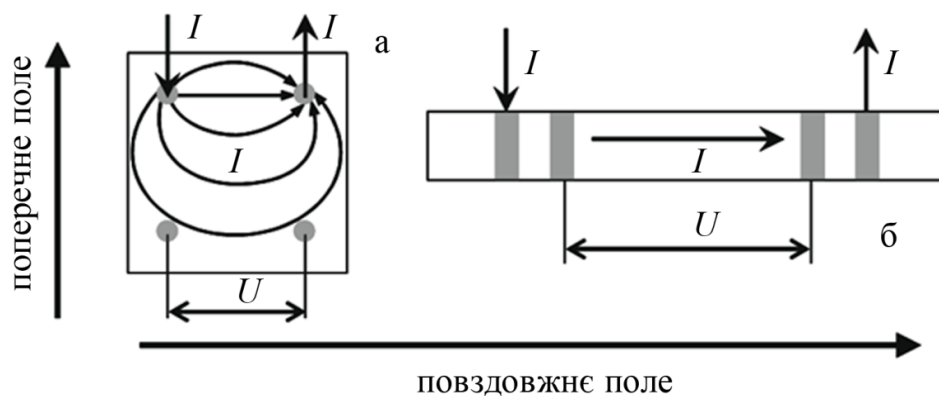


Рис. 2.9. Схеми вимірювання опору: а – метод за геометрією Ван-дер-Пау; б – 4-точкова лінійна геометрія. Із роботи [140]

У свою чергу, зовнішнє магнітне поле може бути поперечним або повздовжнім, у залежності від його напрямку відносно проходження струму. При паралельному магнітному полі H говорять про повздовжній магнітоопір, а у випадку перпендикулярного магнітного поля про поперечний магнітоопір.

Магнітоопір досліджуваних упорядкованих масивів магнітних НЧ вбудованих у ПНМ вимірювався у СІР конфігурації проходження струму із змінною геометрією прикладеного зовнішнього магнітного поля.

У залежності від напрямку дії магнітного поля, виділяють дві основні геометрії прикладання магнітного поля. У випадку, коли напрям ліній індукції магнітного поля лежить у площині плівкової системи, то така геометрія називається паралельною (FIP – field-in-plane), і, навпаки, коли напрям магнітного поля перпендикулярний до зразка, то говорять про перпендикулярну геометрію (FPP – field-perpendicular-to-plane).

Варто зазначити, що через структурні особливості досліджуваних зразків, СІР конфігурація протікання струму при вимірюванні електричного опору на порядок ефективніше ніж СРР конфігурація. Причиною цьому є несучільність упорядкованого масиву НЧ при розгляді його з точки зору тонкої плівки. Тому помітна зміна електричного опору внаслідок протікання процесів спін-залежного розсіювання електронів може бути зафіксована лише у СІР конфігурації протікання електричного струму.

Дослідження магніторезистивних властивостей наноструктурованих приладових систем на основі НЧ оксидів Fe проводилось у СІР геометрії пропускання струму та змінній геометрії магнітного поля із використанням автоматизованого програмно-апаратного комплексу [141], який було впроваджено в лабораторії мікро- та наноелектроніки кафедри прикладної фізики Сумського державного університету. Даний програмно-апаратний комплекс складається із мультиметра Keithley 2000, блоку живлення PHILIPS PM2811 та цифро-аналогового електронного модуля NI-USB 6008. Суттєвим обмеженням автоматизованої системи була чітко задана у пам'яті блоку живлення розгортка значень напруги і струму для генерації електро-магнітного поля. Розгортка

запускалась подачею цифрового сигналу +5В із цифрового виходу NI-USB 6008 до тригера блоку живлення. Для підвищення гнучкості проведення вимірювань програмно-апаратний комплекс було вдосконалено перетворювачем інтерфейсів Agilent GPIB-USB, що дозволило керувати блоком живлення та мультиметром із використанням лише GPIB інтерфейсу.

Для більш прецизійного встановлення кута повороту зразка відносно напряму магнітного поля замість крокового двигуна було використано сервопривід SR403P. Ця модель дозволяє встановлювати кут у діапазоні 0° - 180° із значно меншим кроком порядку $0,15^\circ$. Перевагою даної реалізації є зручніша та компактніша конструкція, що не потребує використання допоміжних шестерень, як у випадку попередньої версії тримача. Керування сервоприводом відбувається через спеціальну інтерфейсну плату керування сервоприводами Pololu USB servo controller, та дозволяє паралельного керувати шістьма сервоприводами.

Оновлене та оптимізоване програмне забезпечення дозволяє спостерігати за процесом збору даних у реальному часі, зупиняти вимірювання за бажанням оператора, встановлювати і змінювати початкові параметри вимірювання, проводити тестування приладів. Архітектурно програма базується на використанні стейт-машини на базі черги (Queue State Machine) у поєднанні із об'єктно-орієнтованим підходом до програмування [142, 143, 144].

2.2.3 Програмно-апаратний комплекс для дослідження чутливості до газів приладових мультишарових систем

Дослідження чутливості до газів проводиться у замкненому контурі в умовах атмосфери. Даний тип досліджень потребує спеціального обладнання, що дозволяє контролювати концентрацію досліджуваного газу у потоці кисню. Схематичне зображення та фотознімок системи для дослідження чутливості до газів приведено на рис. 2.10. Досліджуваний газ і сухий кисень потрапляють до робочої камери (1) через окремі трубопроводи, а величини їх потоків регулюються із використанням електронних вентилів (2). Досліджуваний зразок (3) розміщується всередині робочої камери в атмосфері змішаного потоку кисню і

досліджуваного газу. Величина потоку кисню має постійне значення, тоді як досліджуваного газу регулюється із використанням цифрового газового вентиля (компанії BRONKHORST, Нідерланди). Опір досліджуваного зразка вимірюється із використанням мультиметра/блока живлення Keithley SourceMeter 2612B. Для дослідження властивостей чутливих елементів при різних робочих температурах було використано боронітридну керамічну пластину із нагрівачем. Максимальна температура відпалу становила 620 К, що обумовлено негативним впливом NO_2 газу на пластину боронітриду при вищих температурах.

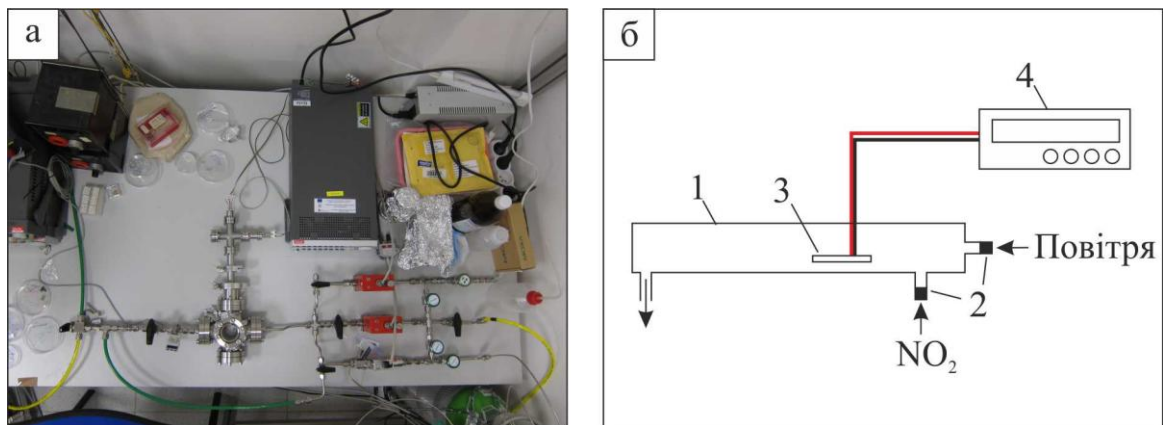


Рис. 2.10. Зовнішній вигляд (а) і спрощене схематичне зображення (б) установки для проведення вимірювань чутливості до шкідливих газів: 1 і 2 – електронні вентиля; 3 – зразок; 4 – робоча камера (трубка); 5 – мультиметр

Для спрощення процесу збору, обробки та даних було розроблено програмне забезпечення у середовищі програмування LabVIEW 2012. Програма може використовуватись для побудови залежності зміни величини електричного опору досліджуваного зразка у часі, вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) та обробки отриманих даних. Як і у випадку розробленого програмного забезпечення для дослідження магніторезистивних властивостей (див. пункт 2.2.2) дане програмне забезпечення використовує подібну архітектуру стейт машини на базі черги із використанням об'єктно орієнтованого підходу програмування. Вимірювання електричного опору відбувалось у режимі безперервного зчитування даних із відображенням результатів на графіку у реальному часі. ВАХ знімалися шляхом запису до приладу автоматично

згенерованого скрипта. Даний скрипт використовує встановлені користувачем параметри (ліміти напруги, довжина вимірювання) та запускає розгортку вимірювання вольт-амперних характеристик безпосередньо на стороні приладу. Результат вимірювання повертається у текстовому форматі після закінчення вимірювання та відображається на графіку.

2.2.4 Методика дослідження оптичних та магнітооптичних властивостей

Для вивчення магнітооптичних властивостей упорядкованих масивів НЧ було використано магнітооптичний ефект Керра. Даний метод оснований на ефекті зміни поляризації світла відбитого від поверхні зразка, на який діє зовнішнє магнітне поле. Цей ефект дозволяє досліджувати доменну та електронну структуру магнітних матеріалів, що є принципом роботи деяких приладів.

Дослідження магнітооптичних властивостей упорядкованих масивів НЧ або УМНЧ вбудованих до провідної немагнітної матриці проводилось із використанням автоматизованої установки для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра апаратна частина якої приведена на рис. 2.11. Вимірювальний комплекс був розроблений співробітниками лабораторії мультишарів та наноструктур Інституту фізики Словацької академії наук [145].

У якості джерела монохроматичного пучка світла використовується He-Ne лазер потужністю 7 мВт та довжиною хвилі 632,8 нм. Лазерний промінь із початковим діаметром 0,81 мм збільшується телескопом Т до діаметру 5 мм, після чого лінійно поляризується поляризатором Р (див. рис. 2.11). Далі лазерний промінь розділяється дільником променя BS на дві компоненти (сигнальну та еталонну). Перша фокусується на зразку S асферичною лінзою FL1, тоді як друга направляється дзеркалом М через фокусуючу лінзу RFL на еталонний вхід збалансованого диференційного детектора. Відбившись від зразка сигнальний промінь потрапляє на вхід детектора пройшовши через фокусуючу лінзу FL2 і аналізатор А.

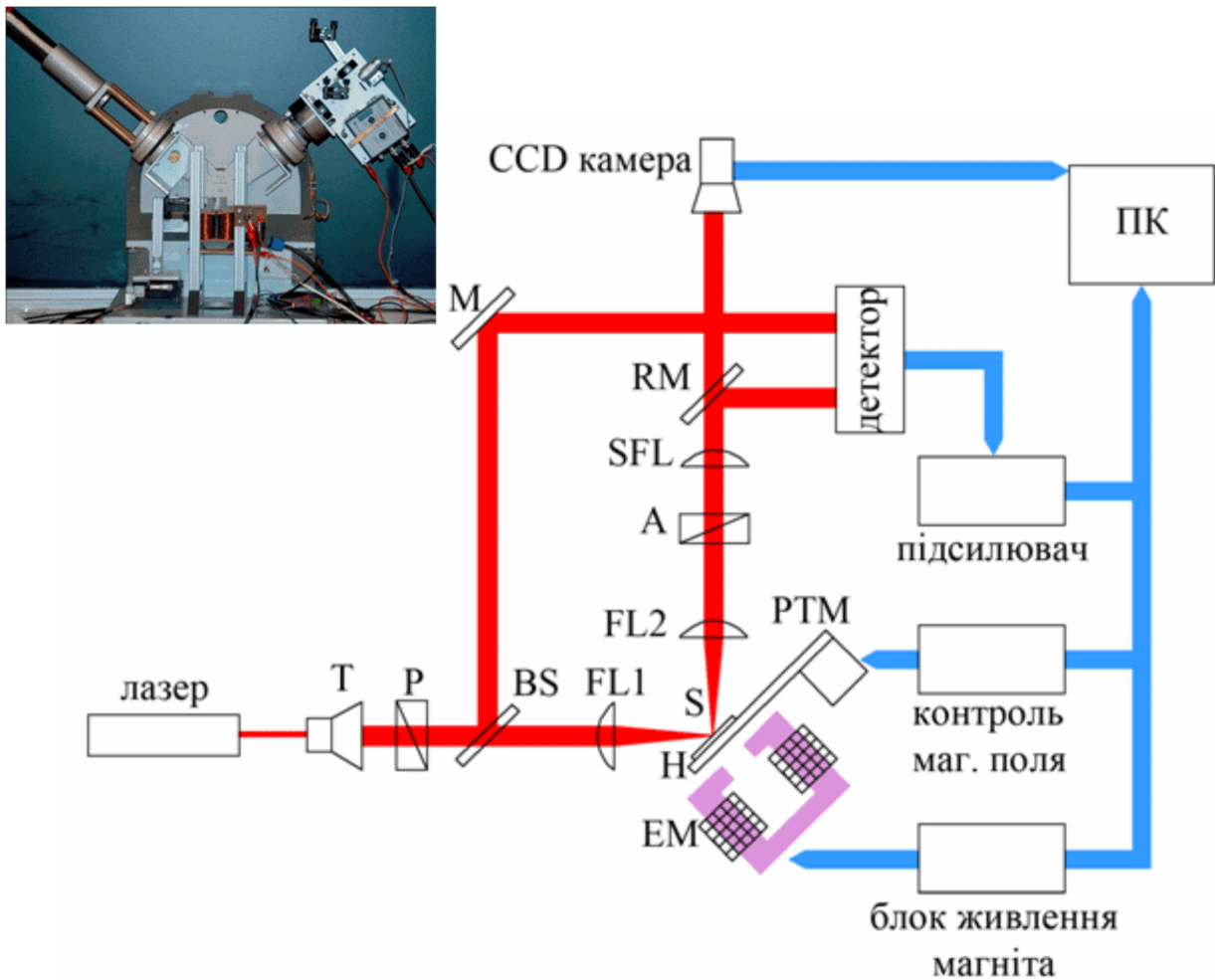


Рис. 2.11. Зовнішній вигляд, схематична конструкція та розміщення оптичних елементів автоматизованої установки для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра [145]: Т – телескоп; Р – поляризатор; М – дзеркало; BS – подільник променя; RM – рухоме дзеркало; А – аналізатор; SFL, FL1 та FL2 – фокуруючі лінзи; S – зразок; Н – датчик Холла; EM – електромагніт; PTM – п'єзо столик

Фокусування променя на CCD-камері здійснюється із використанням рухомого дзеркала RM. Для створення постійного зовнішнього магнітного поля використовується електромагніт EM, живлення якого реалізовано за допомогою біполярного блока живлення. Контроль величини МП здійснюється датчиком Холла Н. Вибір області для вимірювання здійснювався шляхом переміщення зразка із використанням п'єзостоліка РТМ. Програмне забезпечення для збору та аналізу даних було оновлено із використанням середовища програмування LabVIEW 8.5. Як результат стало можливим виконувати повторювані вимірювання та отримувати дані у режимі точка за точкою, що дозволило гнучкіше керувати процесом вимірювання у реальному часі. Архітектура програмного забезпечення подібна попередньо описаним программам.

Характер поглинання речовиною електромагнітного випромінювання в оптичній області може бути кількісно виміряно із використанням методу спектрофотометрії. Суть даного методу полягає у відмінності енергій поглинання електро-магнітного випромінювання різними хімічними елементами або їх сполуками. Це дає змогу ефективно використовувати даний метод для якісної та кількісної ідентифікації матеріалів або виявлення домішок. Основним законом, що лежить в основі спектрофотометричних досліджень є закон Бугера-Ламберта-Бера, що описує поглинання світла речовиною [152]. Даний закон описується співвідношенням (2.5) та пов'язує інтенсивності потоку світла до (I_0) та після (I) проходження шару речовини товщиною l .

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi k l}{\lambda}}, \quad (2.5)$$

де l – товщина матеріалу;

k – показник поглинання;

λ – довжина хвилі світла.

Дослідження розчинів як НЧ так і МШГ, проводилось із використанням спеціальних кювет із кварцового скла (Hellma Analytics, Німеччина) із довжиною

ходу світла 1, 5 або 10 мм. Типові спектри поглинання для розчинів НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 при різних концентраціях представлено на рис. 2.12. Для дослідження спектрів поглинання сформованих масивів НЧ у якості підкладок використовувалось кварцове скло. Використання кварцового скла дає змогу отримати кількісну інформацію про характер поглинання у широкому діапазоні довжин хвиль. Мультишари НЧ наносились на підкладки методом Ленгмюра – Блоджетт шляхом багаторазового осадження. У результаті було отримано моно- та мультишари (до 4 моношарів) НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 . Отримані спектри для НЧ із різною кількістю шарів приведено у підрозд. 3.2. Шари МШГ було сформовано одноразовим нанесенням різних розчинів МШГ. Такі розчини були отримані при різних швидкостях центрифугування, що забезпечило можливість сепарації фрагментів МШГ за розмірами. Отримані спектри більш детально описано у підрозділі 3.2. У дослідженнях було використано спектрофотометр SolidSpec-3700-UV-VIS (компанія Shimadzu, Японія). У якості джерела світла використовується ультрафіолетовий ArF ексимер лазер. Прилад дозволяє проводити вимірювання у близькому інфрачервоному (до 2600 нм) та глибокому ультрафіолетовому діапазонах (до 165 нм).

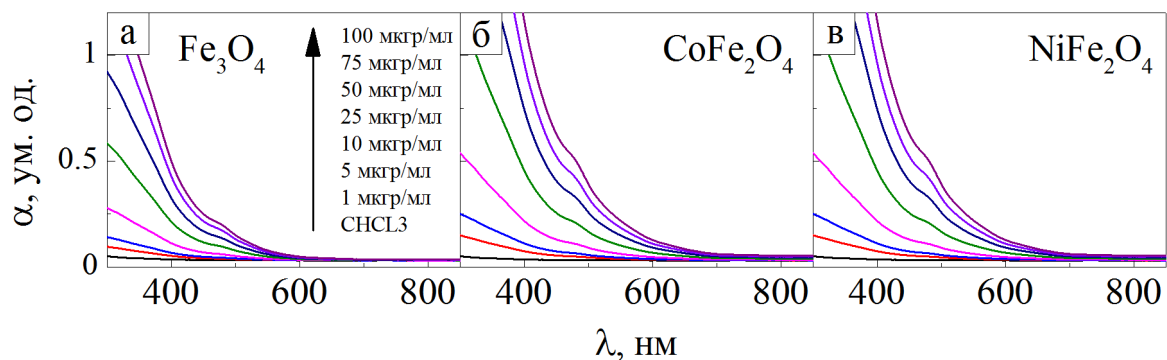


Рис. 2.12. Спектри поглинання для розчинів НЧ Fe_3O_4 (а), CoFe_2O_4 (б) та NiFe_2O_4 (в) у хлороформі у залежності від їх концентрації

Для вимірювань використовується 3 детектори: фотопомножувач для ультрафіолетового та видимого діапазону; InGaAs та PbS детектори для близького інфрачервоного діапазону. Останні детектори значно підвищують чутливість у близькому інфрачервоному діапазоні. Дослідження еліпсометричних

параметрів проводилось із використанням спектроскопічного еліпсометра M-2000 (компанія J. A. Woollam Co., Inc., США). Спектроскопічна еліпсометрія це неруйнівна методика дослідження оптичних властивостей тонких плівок. Поляризований пучок світла відбивається від поверхні зразка під певним кутом падіння після чого вимірюється зміна поляризації спричинена досліджуваним зразком (відношення паралельного (p) та перпендикулярного (s) коефіцієнтів відбиття Френеля). Ці величини представлені у вигляді еліпсометричних параметрів Ψ і Δ . Отримання інформації про товщину та оптичні константи проводилось подальшим моделюванням оптичних даних із використанням програмного забезпечення EASE™. Більш детальну інформацію про методику еліпсометрії можна отримати у [146-148].

2.3 Оцінка морфології та характеру розподілу матеріалу на підкладках

Для точної оцінки топології поверхні сформованих моношарів із НЧ або МШГ, характеру їх пакування, а в окремих випадках і фазового складу, широко застосовується атомно-силова мікроскопія (АСМ). У наших дослідженнях використовувався атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge компанії Bruker [149]. Дослідження проводились спільно із Інститутом фізики Словацької академії наук, м. Братислава. АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). При дослідженні плівок із НЧ або 2D матеріалів було використано напівконтактний режим, що значно знижує вплив скануючого зонду на поверхню зразка. Максимальна область сканування складає 100 мкм, що дозволяє якісно дослідити упорядкованість та якість масивів НЧ. Для сканування у великих діапазонах було використано зонди TESPA, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм (виробництва компанії BRUCKER, США). Отримання вищої роздільної здатності для дослідження локального характеру пакування НЧ або нанорозмірного МШГ стає можливим при використанні зондів TESPA-SS (ультра гострі $r < 5$ нм).

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

На рис. 2.13 а приведені зображення топології поверхні шарів із НЧ CoFe_2O_4 отриманих методом Ленгмюра – Блоджетт.

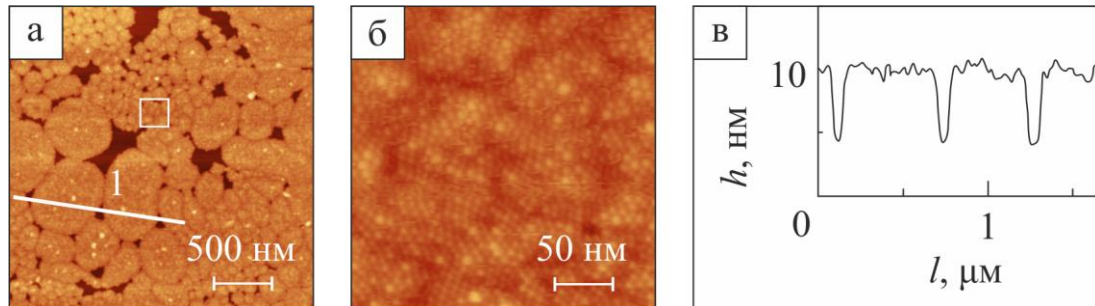


Рис. 2.13. Топологія поверхні (а), переріз по лінії 1 (в) та зображення високої роздільної здатності (б) упорядкованих масивів НЧ CoFe_2O_4 отриманих методом Ленгмюра – Блоджетт

АСМ не завжди ефективна при дослідженні характеру розподілу масивів НЧ на поверхні підкладки. Це пов'язано із відносно високим часом та малим діапазоном вимірювань. Разом із цим при дослідженні нанооб'єктів із розмірами близькими до радіусу скруглення зонду, завжди має місце ефект конволюції [150], що перешкоджає отриманню точних даних про геометричні розміри досліджуваних об'єктів. Для таких задач ідеально підходить растрова або просвічувальна електронна мікроскопія. Проте, остання часто накладає обмеження на матеріал та розміри підкладок, що інколи сильно ускладнює проведення досліджень. Растрова електронна мікроскопія дає можливість швидко отримувати інформацію про розподіл наноструктурованих матеріалів на поверхні підкладок, разом із високою точністю визначення геометричних розмірів нанооб'єктів. У дослідженнях також використовувався растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F. Детальна інформація про конструкцію даного мікроскопу та принцип роботи РЕМ взагалі наведено у [151].

Рис. 2.14 показує РЕМ знімки УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 сформовані методом Ленгмюра – Блоджетт. Із рисунку можна бачити, що при широкому

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

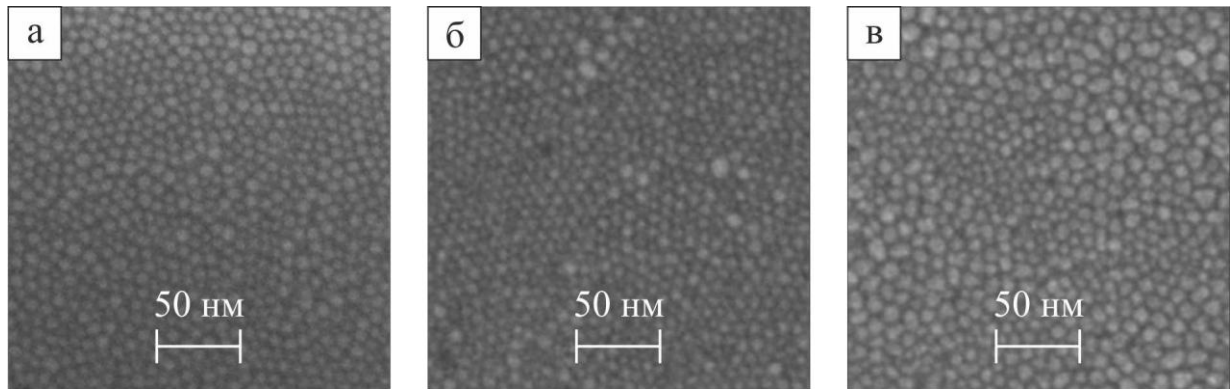


Рис. 2.14. РЕМ зображення упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 (а), CoFe_2O_4 (б) та NiFe_2O_4 (в) сформованих на поверхні розділу вода/повітря методом Ленгмюра – Блоджетт та осаджених на підкладку Si/SiO_2 (500 нм)

2.4 Методика проведення термообробки досліджуваних структур

Для дослідження впливу термообробки на морфологічні, резистивні, магніторезистивні та магнітооптичні особливості сформованих масивів НЧ або шарів МШГ проводилося відпалювання у вакуумі. Термообробка зразків із масивами НЧ, а також масивами НЧ вбудованими до провідної немагнітної матриці для дослідження їх магнітооптичних, магніторезистивних властивостей проводилась у високовакуумній камері Pfeiffer при тиску залишкової атмосфери 10^{-6} Па. Такий підхід дозволив мінімізувати вплив кисню на досліджуваний зразок при високих температурах. Для усіх типів зразків відзначається ефективно видалення ПАВ та адсорбентів із їхньої поверхні. Для рівномірного нагрівання була використана система з керамічним нагрівальним елементом Tectra HTR1001 та контролером з пропорційно-інтегрально-диференціальним (ПІД) регулятором Tectra HC3500 [153]. Керування процесом відпалу відбувалось із використанням ПК та програмного забезпечення розробленого у середовищі програмування LabVIEW 12. Процеси нагрівання та охолодження проводились із постійною

швидкістю 4-5 К/хв, для рівномірного проходження процесів фазових перетворень.

Для проведення досліджень зміни величини електричного опору безпосередньо під час процесу відпалювання у вакуумній камері існуючий програмно-апаратний комплекс було удосконалено (рис. 2.15) з метою проведення збору та обробки даних у реальному часі. Використання спеціальної срібної пасти (PELCO High Performance Silver Paste, $T_{\max} = 1200$ К) сумісної із високовакуумними умовами забезпечило можливість термообробки при високих температурах.

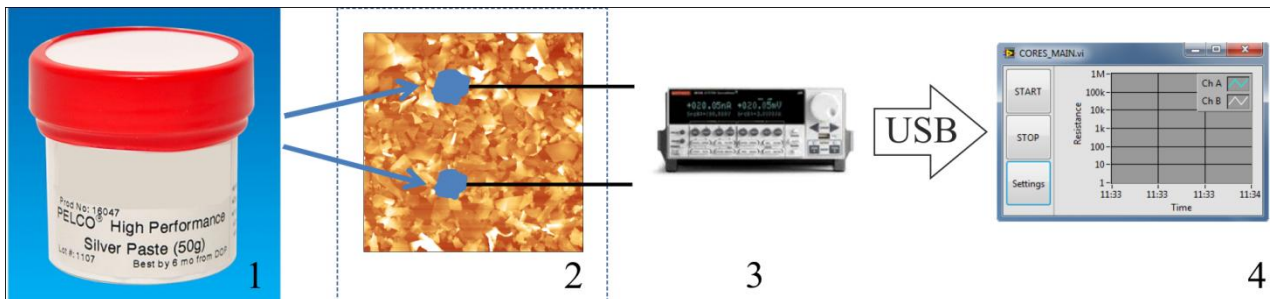


Рис. 2.15. Схематичне зображення функціонування програмно-апаратного комплексу для вимірювання електричного опору безпосередньо під час процесу відпалювання у вакуумі. 1 – срібна паста для омичних контактів; 2 – зразок розміщений у вакуумі; 3 – джерело-вимірювач Keithley 2612B SourceMeter; 4 – керуюче програмне забезпечення

У якості омичних контактів використовувався вольфрамовий дріт діаметром 1 мм із опором не більше 1 Ом. Для вимірювання електричного опору використовувалось джерело-вимірювач Keithley 2612B SourceMeter. Збір даних відбувався в автоматичному режимі з використанням програмного забезпечення розробленого у середовищі LabVIEW 2012. Похибка вимірювання величини електричного опору визначалась як похибка приладу і для даної моделі складала 0,008%.

2.5 Особливості формування монокристалічних залізних частинок та характеристика їх магнітних властивостей

Наночастки Fe були отримані у надвисоковакуумній камері на підкладці W (110) за допомогою електронно-променевого випарування. Швидкість осадження складала 0,1 нм/хв. Під час випарування, тиск не перевищував 2×10^{-8} Па. Чистка підкладки W (110) була виконана шляхом багаторазового чергування (I) відпалу за температури 1500 К в атмосфері кисню при тиску 5×10^{-5} Па протягом 20 хв для окислення карбону і (II) відпалі при підвищеній температурі 2200 К для видалення оксиду вольфраму, утвореного на поверхні [208, 209]. Низькоенергетична дифракція електронів (НДЕ) і оже-електронна спектроскопія (ОЕС) використовувались для контролю чистоти W (110) підкладки. Після осадження Fe за температури 300 К, підкладку відпалювали при 400-720 К протягом 10 хв. Підготовлений зразок було пізніше перенесено із робочої камери до скануючого тунельного мікроскопу, розташованого у науково-дослідній камері під тиском 10^{-9} Па. Топографічні дослідження проводилися у режимі постійного струму. Спектроскопічні дані були виміряні при прикладанні змінної компоненти 30 мВ на частоті 2,77 кГц до вольфрамової голки разом з постійною напругою. Звичай величина тунельного струму та напруги на голці становили 0,4-3,0 нА і 1,0-2,0 В, відповідно. Топологічне і структурне дослідження наночастинок Fe, а також аналіз їх електронних властивостей було доповнено дослідженням їх магнітних властивостей. Нарешті було виконано Лоренцівську мікроскопію у просвічувальному електронному мікроскопі Philips CM 30 із встановленою далекофокусною лінзою Лоренца, яка дає можливість проводити дослідження зразків у частково вільному від магнітного поля просторі.

У цих дослідженнях W(110) підкладки мали форму диска діаметром 3 мм та товщиною 0,5 мм. У системі швидкого іонного травлення у них був витравлений отвір діаметром близько 0,2 мм. Завдяки досить тонким клиноподібним краям такого отвору було можливо провести дослідження наночастинок методом просвічуючої електронної мікроскопії.

Висновки до розділу 2

1. Для проведення комплексних досліджень магніторезистивних, оптичних та магнітооптичних властивостей, особливостей структурно-фазового стану, чутливості до газів наноструктурованих приладових структур на основі упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 вбудованих у провідну матрицю Ag, нанорозмірного МШГ та їх комбінацій доцільно використовувати наступні методи: просвічуюча електронна мікроскопія, електронографія, растрова електронна мікроскопія, Раманівська спектроскопія, спектрофотометрія, атомно-силова мікроскопія, метод прямого вимірювання опору.

2. Використовуючи методики Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу було сформовано масиви магнітних наночастинок Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 із різним відсотком заповнення поверхні підкладки, від суцільних моношарів до окремих наночастинок.

3. Використання методики рідинного відшарування дало змогу підготувати розчин мультишарового графену для подальшого формування шарів чутливих елементів методом Ленгмюра – Блоджетт. Декорування таких шарів магнітними наночастинами відбувалось із використанням методики спін-коатингу.

4. Використовуючи методи дослідження магніторезистивних та резистивних властивостей і МОКЕ був проведений аналіз залежності між структурно-фазовим станом та електрофізичними властивостями магнітних наночастинок вбудованих до провідної матриці.

5. Автоматизовані комплекси, що використовувалися в роботі для дослідження магніторезистивних властивостей та газової чутливості дали змогу більш точно і якісно поставити та виконати експеримент.

РОЗДІЛ 3

ДИНАМІКА ФОРМУВАННЯ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ УПОРЯДКОВАНИХ МАСИВІВ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ТА НАНОРОЗМІРНОГО ГРАФЕНУ

3.1 Формування приладових систем на основі наночастинок і нанорозмірного графену

Для успішного і комплексного вивчення електрофізичних властивостей упорядкованих масивів НЧ, шарів нанорозмірного МШГ та їх окремого і комбінованого використання як фрагментів приладових наноструктур або чутливих елементів датчиків, необхідно мати чітке уявлення про характер їх розподілу на підкладках. Дослідження цих властивостей передбачає використання методик візуалізації, серед яких найбільш часто використовують атомно-силову або растрову електронну мікроскопію. Це дає можливість оцінити морфологічні та геометричні особливості сформованих наноструктур. У даному розділі приведено результати комплексного дослідження морфологічних особливостей та оптичних властивостей масивів магнітних НЧ, нанорозмірного МШГ і мультишарів на їх основі. Особлива увага приділена зміні цих властивостей під дією температури.

3.1.1 Вплив концентрації розчину наночастинок на формування наноструктур методом спінін-коатингу

Характер розподілу масиву НЧ на підкладці обумовлює подальші властивості наноприладових структур та окреслює область їх можливого використання [154]. Важливими параметрами при оцінці наноструктур вважають особливості пакування, відстань між НЧ, кількість моношарів та ін [155-157]. Температурна обробка також впливає на властивості наноструктурованих систем.

Дослідження розподілу НЧ на підкладках показало можливість утворення різноманітних наноструктур від малих нанокластерів до суцільних мереж із НЧ. Рис. 3.1 ілюструє АСМ зображення отриманих методом спінової коатингу наноструктур. При високих швидкостях обертання спостерігаються наноструктуровані шари переважно кластерного характеру. Підвищення концентрації НЧ у розчині хлороформу приводить до формування рівномірно розподілених по поверхні підкладки мереж із НЧ навіть при високих швидкостях обертання. У наших дослідженнях формування кластерів із НЧ спостерігалось при значеннях концентрації менших ніж 10, 25, 50, 75 мкг/мл для швидкостей обертання 10, 25, 50, 75 об/с, відповідно. Більш того, за постійної швидкості обертання та при використанні розчинів із вищою концентрацією розмір кластерів збільшується разом із зменшенням відстані між ними. На рис. 3.2 а, б приведено графіки залежності розмірів кластерів НЧ та відстаней між ними від швидкості обертання для кожної із концентрацій при якій спостерігалось формування кластерних наноструктур.

В усіх випадках утворені кластери представляють собою моношарові 2D структури із НЧ, як показано на рис. 3.3 а. Подібний характер притаманний також сформованим ланцюжкам та мережам зображеним на рис. 3.3 б, в.

Організація НЧ у таких структурах має характер сферичного пакування [161], що свідчить про високу енергію зв'язку між НЧ в окремому кластері навіть при високих швидкостях обертання. Під час процесу спінової коатингу із збільшенням швидкості обертання відбувається дефрагментація мережевих наноструктур із НЧ і перехід до кластерних утворень. За низьких концентрацій при зміні швидкості обертання розміри кластерів суттєво не змінюються, тоді як спостерігається збільшення відстані між ними. При нижчих концентраціях порядку 5 мкг/мл середня кількість НЧ в одному кластері складала 3-4 шт. Розглянута методика формування наноструктурованих шарів дозволяє контролювати гідрофобні властивості поверхонь за рахунок зміни величини шорсткості у залежності від концентрації розчину та швидкості обертання підкладки.

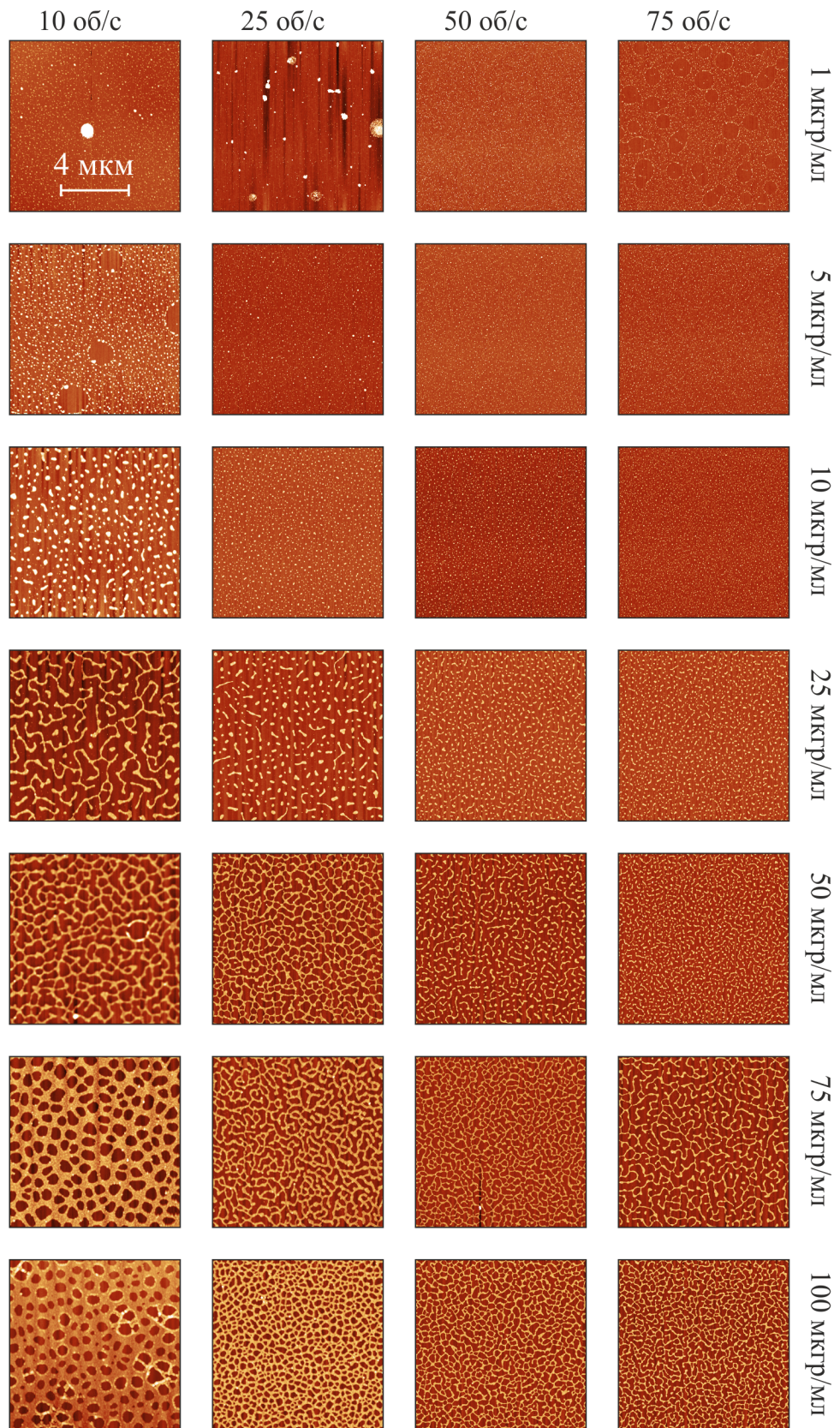


Рис. 3.1. Матриця АФМ зображень наноструктурованих шарів із НЧ сформованих методом спінінгу на поверхні підкладок Si/SiO₂ (500 нм) при різних концентраціях та швидкостях обертання

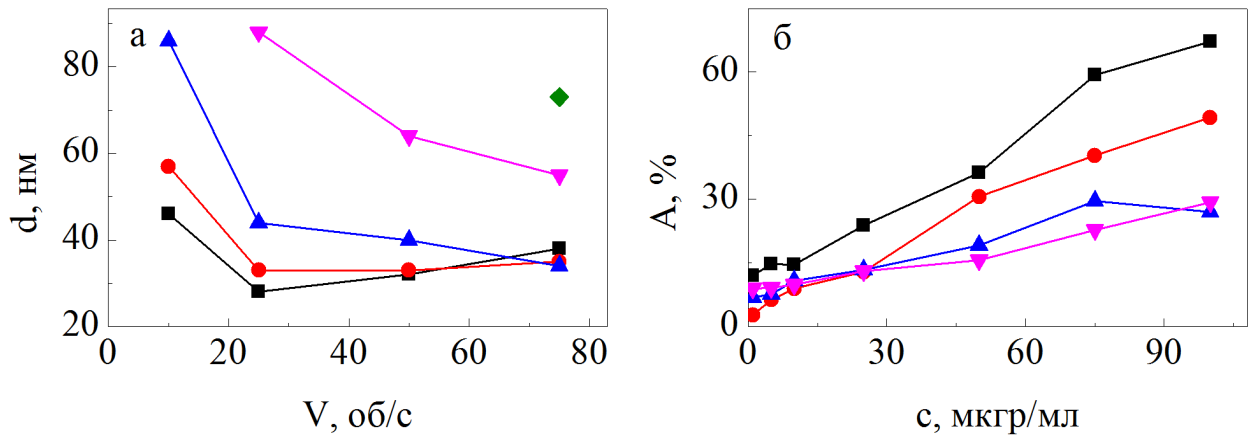


Рис. 3.2. Залежність розміру кластерів НЧ від швидкості обертання спін-коатера (а) при різних концентраціях розчинів, мкгр/мл: ■ - 1, ● - 5, ▲ - 10, ▼ - 25, ◆ - 50 (а); та відсоток покриття поверхні підкладки НЧ (б) для різних швидкостей обертання спін-коатера, об/с : ■ - 10, ● - 25, ▲ - 50, ▼ - 75

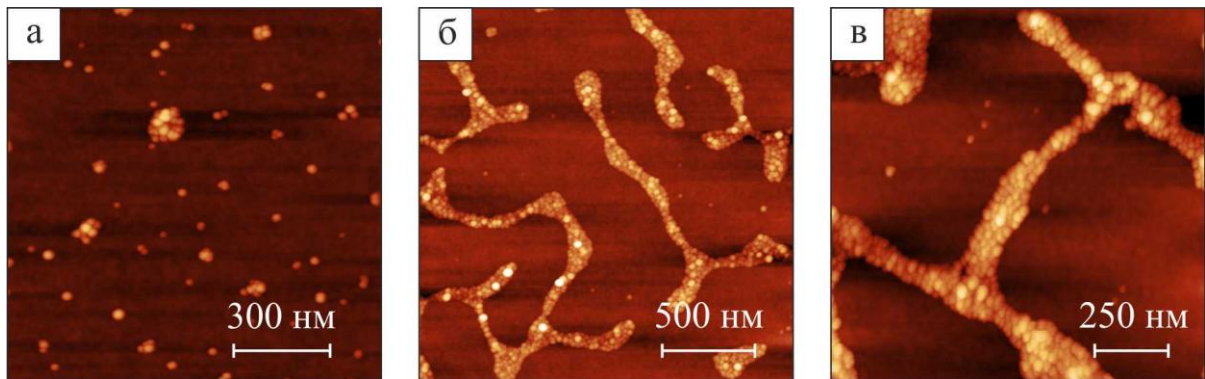


Рис. 3.3. АСМ зображення типових наноструктур із НЧ сформованих методом спін-коатингу на поверхні підкладок Si/SiO₂ (500 нм): а – окремі 2D кластери; б – ланцюжки; в – мережі

Одразу після нанесення НЧ величина контактного кута наноструктурованого шару зростає від 15° (чистий кремній) до $60 - 100^\circ$. Температурна обробка зразків у вакуумних умовах приводить до його зниження. На нашу думку така поведінка обумовлена по-перше видаленням ПАВ (520 K), по-друге незначним укрупненням НЧ (900 K) та по-третє процесом коалесценції НЧ за температури 1100 K. В останньому випадку відбувається помітне збільшення площі вільної поверхні підкладки (Si/SiO₂ (500 нм)) і, як наслідок, гідрофобні властивості наноструктурованого шару погіршуються. Більш того, у випадку формування майже суцільного масиву НЧ на підкладці, коалесценція не приводить до збільшення кількості вільних областей підкладки. Навпаки, величина контактного кута збільшується, що імовірно свідчить про зміну природи наноструктурованого шару на плівковий або мережевий. У свою чергу температурна обробка приводить до пропорційного зниження величини шорсткості шару. Виняток складає випадок щільних масивів НЧ де за високих температур формуються шари плівково-мережевої природи. Результати досліджень зміни величини контактного кута та величини шорсткості поверхні для кожної із комбінацій концентрація-швидкість та для різних температур відпалу приведено на рис. 3.4 та рис. 3.5, відповідно.

3.1.2 Формування плівок із наночастинок і нанорозмірного графену методом Ленгмюра – Блоджетт

Незважаючи на можливість гнучкого налаштування морфології поверхонь наноструктурованих шарів із використанням методики спін-коатингу, найбільш якісні суцільні шари отримують із використанням спеціального обладнання, що дозволяє контролювати процес формування наноструктурованих шарів із подальшим їх переносом на підкладку [162]. Одним із таких методів є технологія Ленгмюра – Блоджетт (див. підрозд. 2.1). Важливими передумовами отримання наноструктурованих шарів із заданною морфологією та розподілом НЧ вважають однаковість розмірів НЧ, наявність та тип ПАР, рівень кислотності та температури води, площа активної поверхні ванни Ленгмюра – Блоджетт.

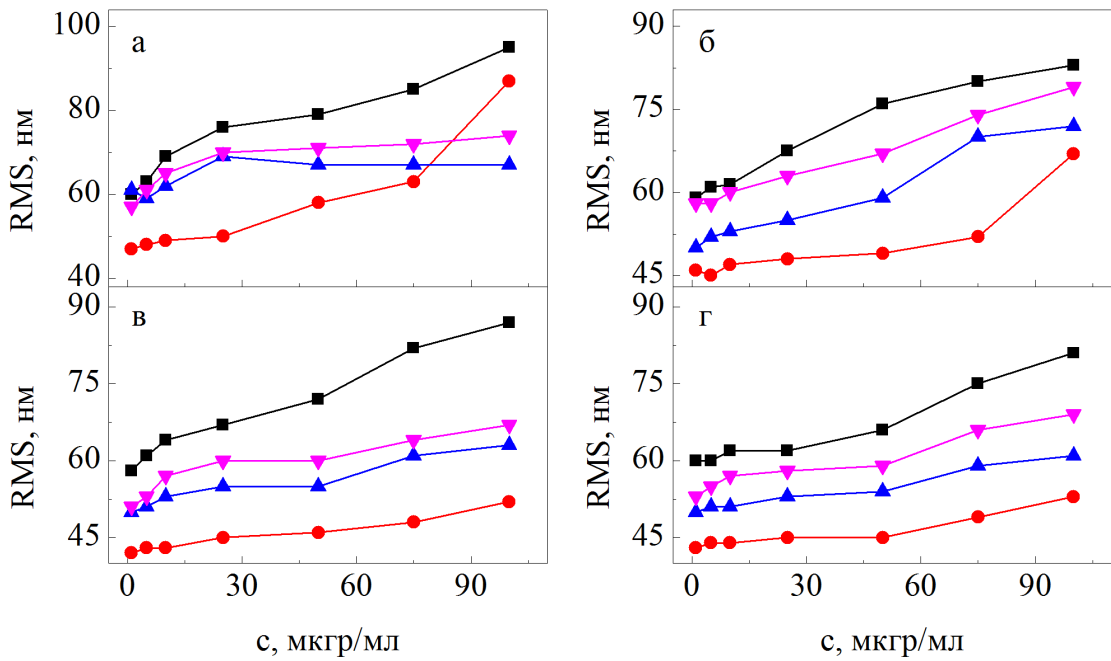


Рис. 3.4. Узагальнені результати вимірювань зміни величини контактного кута від концентрації розчину НЧ для швидкості обертання 10 об/с (а), 25 об/с (б), 50 об/с (в) та 75 об/с (г) одразу після нанесення (■) та після термообробки при 520 К (●), 900 К (▲) та 1100 К (▼)

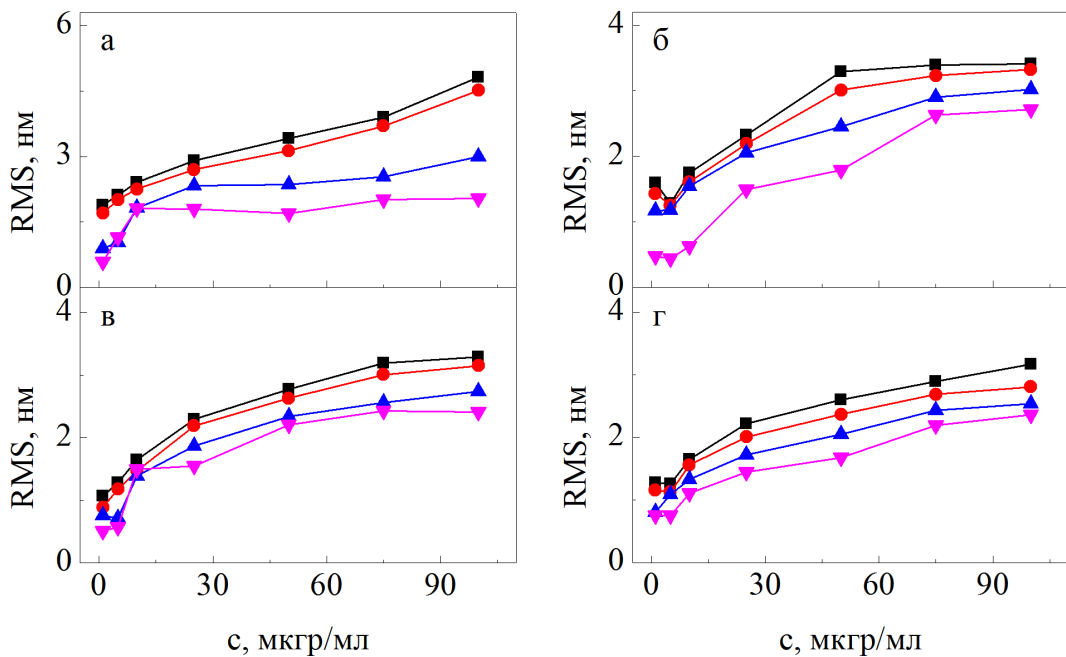


Рис. 3.5. Узагальнені результати величини шорсткості у залежності від концентрації розчину НЧ для швидкості обертання 10 об/с (а), 25 об/с (б), 50 об/с (в) та 75 об/с (г) одразу після нанесення (■) та після термообробки при 520 К (●), 900 К (▲) та 1100 К (▼)

Процеси формування масивів магнітних НЧ або нанорозмірного МШГ на поверхні води у деякій мірі мають схожий характер, що обумовлено малими розмірами складових частинок їх початкових розчинів. На початковому етапі формування двовимірного шару на поверхні води утворюються кластери НЧ із майже ідеальним характером сферичного пакування, що на данному етапі найбільш енергетично вигідний стан (рис. 3.6). У нашому випадку при дослідженні магнітних металевих НЧ такі кластери мали переважно округлу форму. Це обумовлено з одного боку прагненням таких кластерів до мінімізації енергії (утворення сферичного кластеру із НЧ), а з іншого боку силами поверхневого натягу води, які не дозволяють НЧ утворити сферу, залишаючи їх у горизонтальній площині поверхні води.

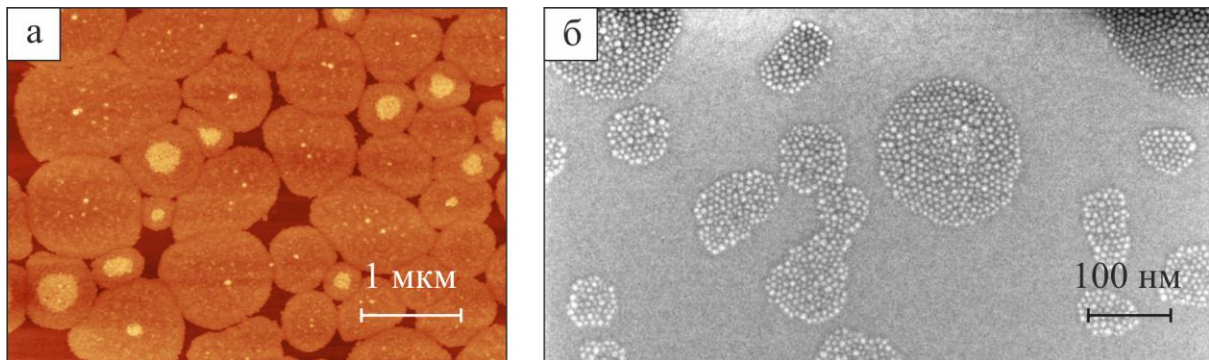


Рис. 3.6. АСМ (а) та РЕМ (б) зображення кластерів із НЧ на початковому етапі формування шару методом Ленгмюра – Блоджетт

Подібний характер притаманний і нанорозмірному МШГ. Відмінність полягає у неправильній геометричній формі фрагментів МШГ, що приводить до появи незаповненого простору між ними. Таким чином, агломерації МШГ на початковому етапі мають вигляд неправильних геометричних форм або ланцюжків (рис. 3.7). За кімнатної температури вони здійснюють повільний хаотичний рух по поверхні води час від часу стикаючись один з одним. Такі контакти можуть приводити до часткової коалісценції або незначного перегрупування із збереженням острівцевого характеру всієї плівки. Присутність матеріалу на поверхні води приводить до зміни величини поверхневого натягу [163]. При досягненні певного значення цієї величини починається процес

зменшення площі активної поверхні шляхом стискання бар'єрів. У результаті цього процесу відстань між острівцями зменшується, що приводить до утворення суцільного шару по всій поверхні води. Проте, як видно із (рис. 3.8) навіть майже суцільний шар зберігає свою острівцеву природу. Більш того, у результаті хаотичного руху острівці мають нерівномірний розподіл на підкладці, що приводить до появи як незаповнених ділянок, так і утворення нашарувань. У випадку використання металевих НЧ нашарування мають характер 2D дисків, причому їх діаметр зменшується із збільшенням порядкового номеру шару. Схематичне зображення процесу формування таких нашарувань та їх високороздільне АСМ зображення приведено на рис. 3.9.

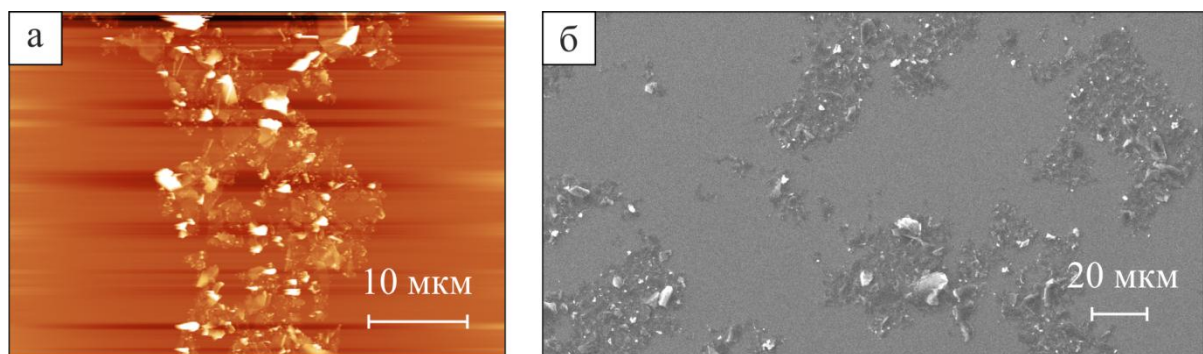


Рис. 3.7. АСМ (а) та РЕМ (б) зображення ланцюжків із МШГ на початковому етапі формування шару методом Ленгмюра – Блоджетт

Нашарування МШГ мають суттєво інший характер, обумовлений фундаментальними відмінностями природи графену та металевих НЧ. Так, при продовженні стискання бар'єрів після досягнення шаром МШГ точки формування моношару, можуть утворюватись агломерації фрагментів МШГ або вертикально орієнтовані фрагменти МШГ – графенові наностінки [164, 165]. За рахунок високої гнучкості графену, такі графенові наностінки зберігають своє вертикальне положення навіть після розтискання бар'єрів (Рис. 3.10). Слід зазначити, що властивості подібних структур можуть бути використані як елементи приладових структур у сенсоричі, біоелектроніці та ін.[166 -168]. Для формування рівномірного моношару НЧ на поверхні води необхідно виконувати осадження при певному значенні величини поверхневого натягу.

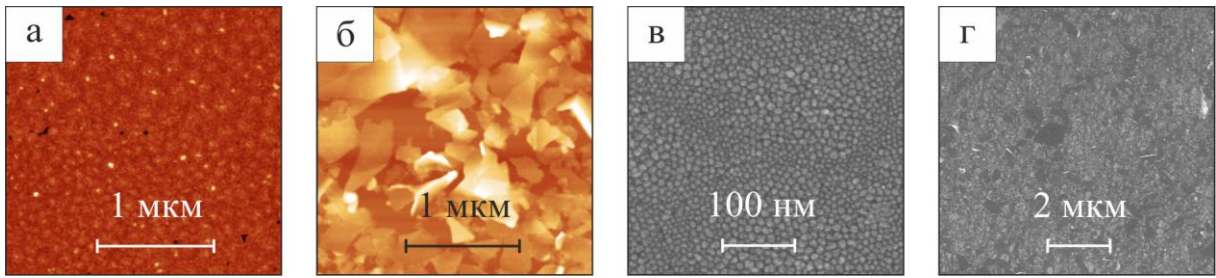


Рис. 3.8. АСМ та РЕМ зображення сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт моношарів металевих НЧ CoFe_2O_4 (а, в) та плівок МШГ (б, г)

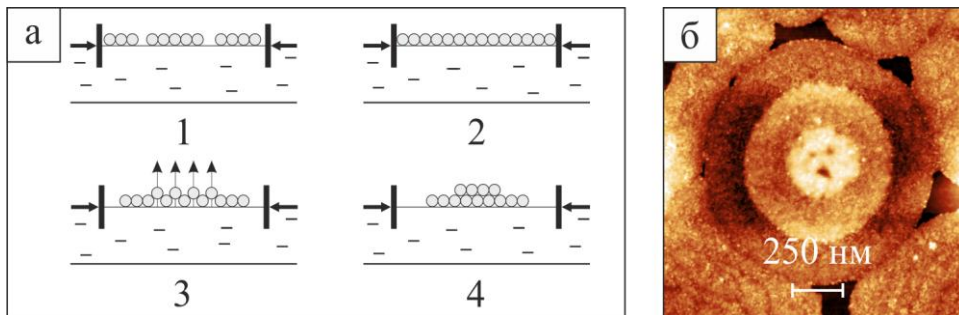


Рис. 3.9. Схематичне зображення процесу формування (а) та АФМ зображення (б) дискових нашарувань як результат локального перевищення величини поверхневого натягу необхідної для утворення моношару НЧ. 1 – кластерна плівка; 2 – суцільна плівка; 3 та 4 – формування нашарувань

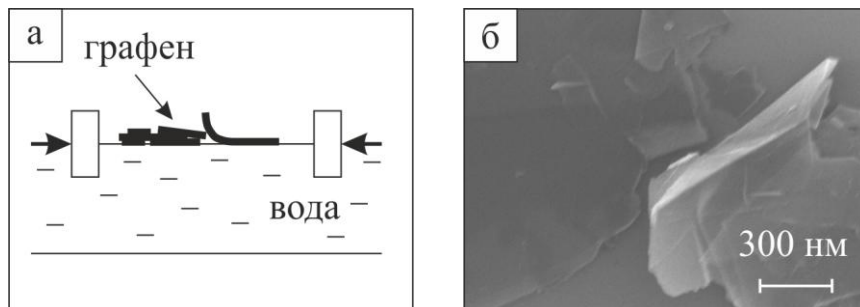


Рис. 3.10. Схематичне зображення процесу формування (а) та РЕМ (б) зображення графенових наностінок

Його розрахунок проводиться із використанням ізотерми росту величини поверхневого натягу отриманої під час процесу стискання бар'єрів. Проекцію мінімуму першої похідної на оригінальну ізотерму росту величини поверхневого натягу називають точкою формування моношару досліджуваного матеріалу на поверхні води. Ця величина – індивідуальна і розраховується окремо для кожного типу матеріалу. Рис. 3.11 а показує приклад розрахунку точки формування моношару НЧ CoFe_2O_4 на поверхні води. У даному випадку ця величина склала 24 мН/м. Для шару нанорозмірного МШГ величина поверхневого тиску для моношару матеріалу на поверхні води склала 35 мН/м (рис. 3.11 б).

При визначенні величини поверхневого натягу для точки формування моношару дуже ефективно використовувати допоміжні методики для візуалізації шару матеріалу на поверхні води [169]. Це дозволяє більш якісно контролювати процеси самоорганізації, оскільки досягнення точки формування моношару не завжди означає формування суцільного шару по всій площі активної поверхні. Майже завжди існують незаповнені ділянки, що зазвичай виступають у ролі центрів активізації локального руйнування або перегрупування шару під час її осадження на підкладку [170]. Для зниження відсотку таких ділянок та, як наслідок, підвищення якості наноструктурованих шарів часто використовують осциляційний характер стискання бар'єрів. Такими методиками є Брюстерівська та далекофокусна оптична мікроскопія, розглянуті у підрозд. 2.1. Рис. 3.12 і рис. 3.13 показують етапи формування шару із металевих НЧ та нанорозмірного МШГ на поверхні води у порівнянні із отриманими ізотермами росту величини поверхневого натягу. На початковому етапі формування шару (1), величина поверхневого натягу пропорційно зростає, поступово виходячи на «сходінку» насичення (2).

Така сходінка сигналізує про утворення моношару матеріалу на поверхні води. На цьому етапі доцільно використовувати додаткові цикли стискання-розтискання осциляційного характеру для підвищення якості наноструктурованого шару. Подальше зменшення площі активної поверхні приводить до утворення локальних острівцевих нашарувань.

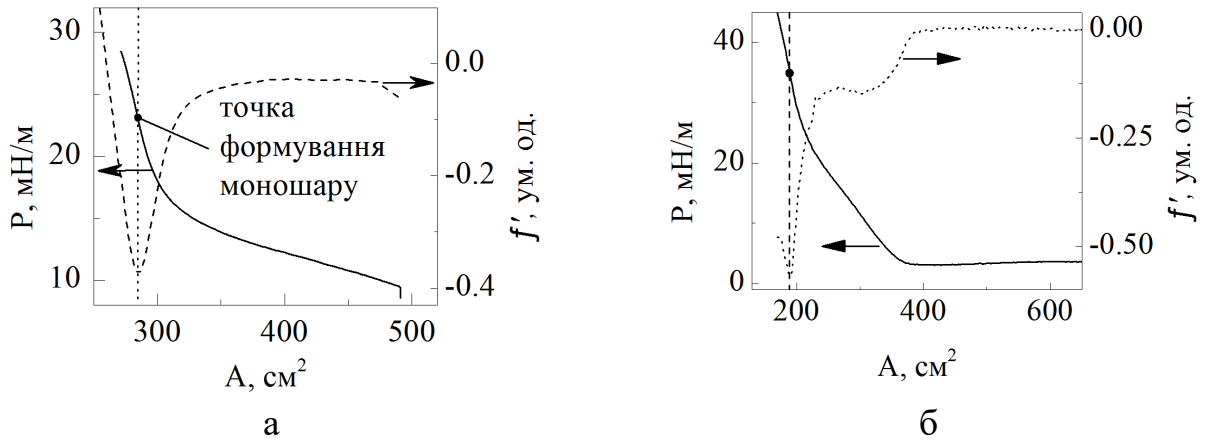


Рис. 3.11. Приклад визначення точки формування моношару для НЧ CoFe_2O_4 (а) та шару МШГ (б) на поверхні води

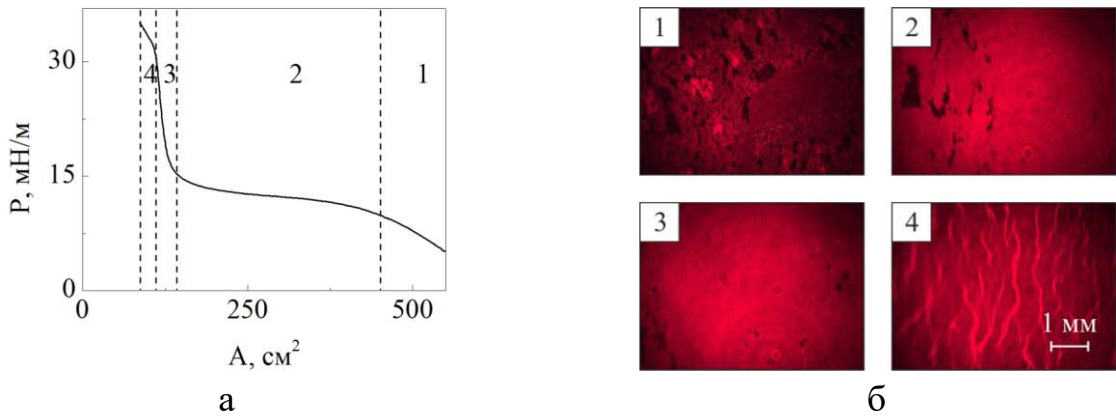


Рис. 3.12. Ізотерна росту величини поверхневого натягу для НЧ CoFe_2O_4 (а) та її порівняння із Брюстерівською мікроскопією стану шару матеріалу на поверхні води (б). 1 і 2 – несучільний шар; 3 – суцільний шар; 4 – плівка

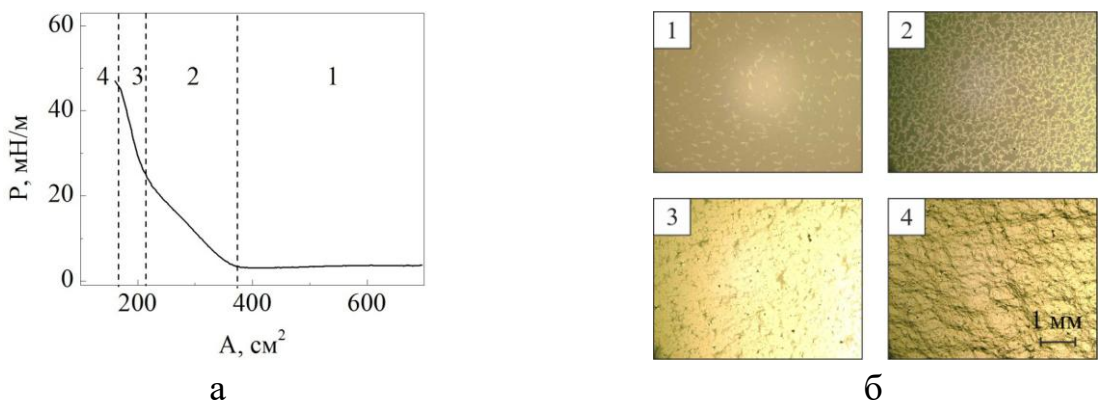


Рис. 3.13. Ізотерна росту величини поверхневого натягу для МШГ (а) та її порівняння із оптичною мікроскопією стану шару матеріалу на поверхні води (б). 1 – островці; 2 – мережі; 3 – суцільний шар; 4 – плівка

У процесі стискання вони збільшуються у розмірах та з'єднуються із сусідніми острівцями. У 3 діапазоні ізотерми відбувається стрімке зростання величини поверхневого натягу внаслідок зменшення відстані між острівцями разом із зповільненням процесу утворення нашарувань, що стає вже не вигідним з енергетичної точки зору. Приведені на рис. 3.14 графіки узагальнюють дослідження властивостей змочування поверхні отриманих наноструктурованих шарів. Можна бачити, що величина контактного кута порядку 100° майже не змінюється із збільшенням кількості моношарів металевих НЧ, що говорить про високу якісь окремих шарів. Проте, дещо нижчі значення величини контактного кута для моношарів можуть свідчити про наявність деякого відсотку локальних незаповнених ділянок. Величина контактного кута для шарів із нанорозмірного МШГ порядку 90° [171] зростає із підвищенням температури відпалу (рис. 3.15 а). Це пояснюється видаленням сурфактантів та вуглеводневих адсорбентів із поверхні фрагментів МШГ [172].

Досить часто при побудові наноприладових систем виникає необхідність у використанні комбінацій різних матеріалів. Нами досліджувались електрофізичні властивості комбінованих мультишарів НЧ та нанорозмірного МШГ. Варто зазначити, що незважаючи на можливість безпроблемного осадження даних матеріалів на гідрофільні підкладки, існує обмеження щодо почергового формування таких мультишарів із використанням лише методики Ленгмюра – Блоджетт. Дане обмеження полягає у тому, що енергія моношару НЧ є недостатньою для стримання сили поверхневого натягу води, що прагнуть до формування сфери при контакті із гідрофобною поверхнею. Внаслідок цього, неможливо отримати якісний моношар НЧ на гідрофобній поверхні МШГ. Така поведінка притаманна також несучільним шарам МШГ, тоді як суцільні шари нанорозмірного МШГ мають достатню енергію для стримання сили поверхневого натягу води, що дозволяє проводити осадження навіть на гідрофобні поверхні. Таку особливість можна вважати перевагою оскільки розчини МШГ, зазвичай, мають низьку концентрацію, що ускладнює формування суцільних шарів із використанням методики спін-коатингу.

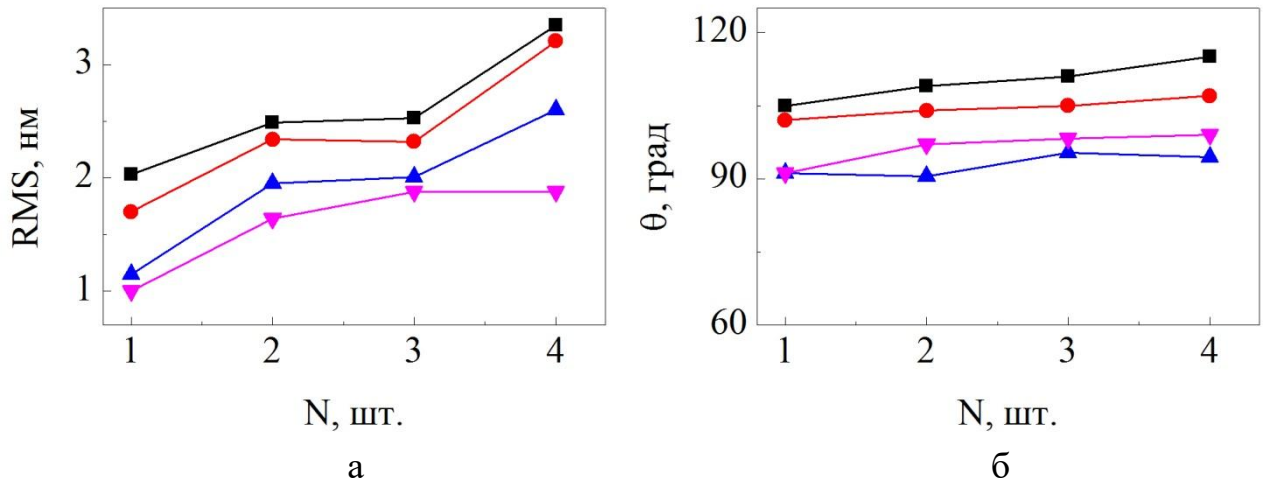


Рис. 3.14. Узагальнені результати розрахунку величини шорсткості (а) та контактного кута (б) від кількості почергово нанесених методом Ленгмюра – Блоджетт шарів НЧ, одразу після нанесення (■) та після термообробки при 520 К (●), 900 К (▲) та 1100 К (▼)

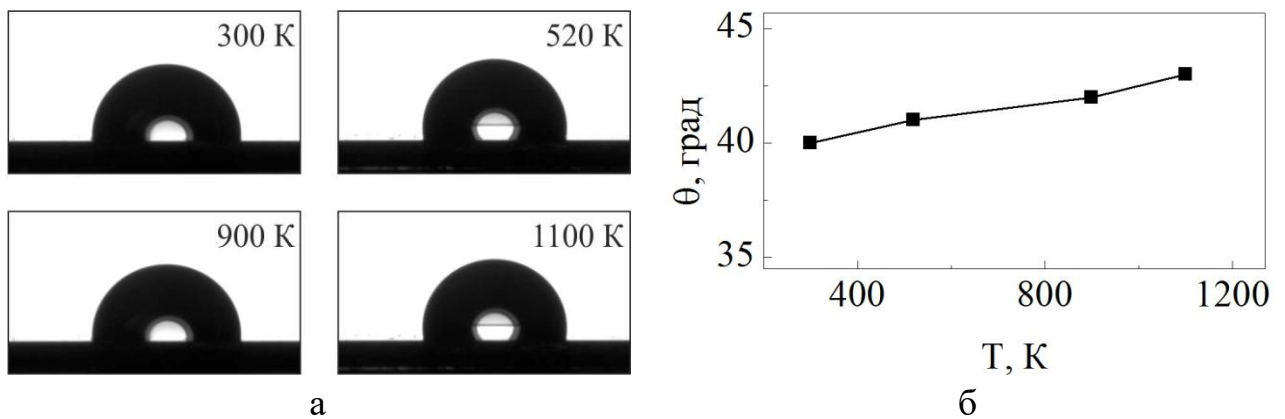


Рис. 3.15. Оптичні зображення контактного кута між наноструктурованою поверхнею і краплею води для шару нанорозмірного МШГ отриманого із використанням методу Ленгмюра – Блоджетт до та після термообробки за температур 520 К, 900 К та 1100 К (а). Графік залежності величини контактного кута від температури (б) переделай значення 90 град угол

Виходячи із цього, формування комбінованих наноприладових структур виконувалось шляхом поєднання методик спін-коатингу і Ленгмюра – Блоджетт. Моношари НЧ формувались методом спін-коатингу, а нанорозмірний МШГ методом Ленгмюра – Блоджетт. Таким чином, для досліджень було сформовано мультишарові структури НЧ/МШГ/П, МШГ/НЧ/П та МШГ/НЧ/МШГ/П. Рис. 3.16 показує АСМ та РЕМ зображення НЧ CoFe_2O_4 нанесених методом спін-коатингу на поверхню нанорозмірного МШГ. Швидкість обертання складала 10 об/с, при концентрації 100 мкг/мл. При використанні таких параметрів, поверхню шару МШГ вдалося на 80% вкрити металевими магнітними НЧ.

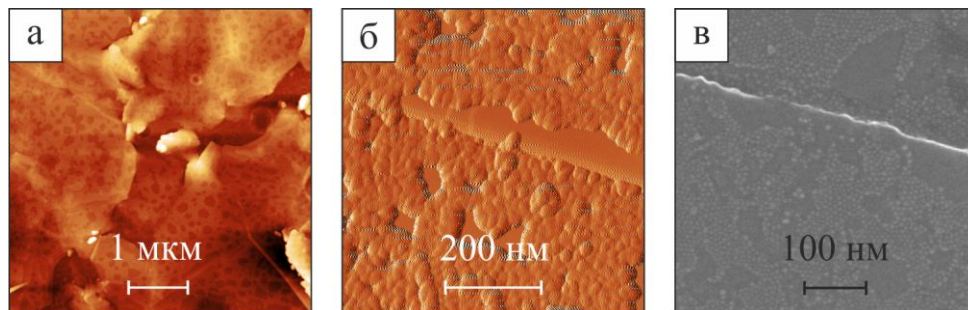


Рис. 3.16. АСМ (а, б) та РЕМ (в) зображення упорядкованих масивів НЧ CoFe_2O_4 нанесених на шар мультишарового графену методом спін-коатингу

3.2 Оцінка оптичних та спектроскопічних властивостей упорядкованих масивів наночастинок та шарів із нанорозмірного графену

Нанесення наноструктурованих матеріалів на підкладки різного типу впливає на їх оптичні властивості. Нами було проведено еліпсометричне дослідження сформованих методом спін-коатингу шарів із НЧ. Методики їх формування та проведення еліпсометричних досліджень більш детально описано у пунктах 2.1.4 та 2.2.4, відповідно. Узагальнені результати вимірювань еліпсометричних параметрів Ψ і Δ ($\lambda = 600$ нм) у залежності від концентрації розчину НЧ, швидкості обертання та температурної обробки приведено на рис. 3.17. Усім зразкам характерне зниження величини Ψ і Δ із збільшенням концентрації НЧ. Після температурної обробки ці величини дещо збільшуються, причому із збільшенням концентрації величина цієї різниці зростає.

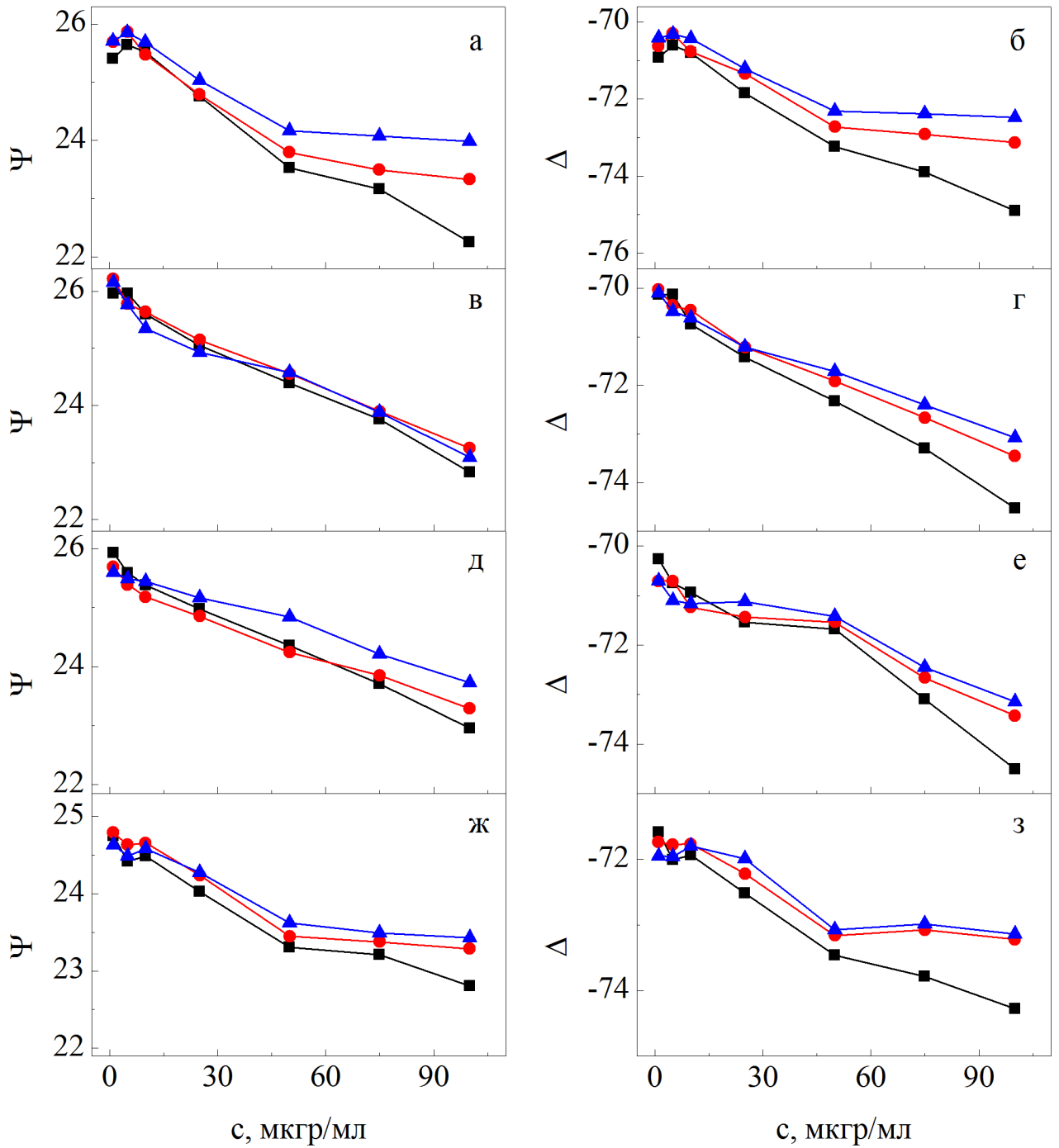


Рис. 3.17. Узагальнені результати вимірювань еліпсометричних констант Ψ і Δ у залежності від концентрації розчину НЧ для швидкості обертання 10 об/с (а, б), 25 об/с (в, г), 50 об/с (д, е) та 75 об/с (ж, з) одразу після нанесення (■) і після термообробки при 900 К (●) та 1100 К (▲). Розмірні залежності побудовані для довжини хвилі $\lambda = 600$ нм

Таку поведінку можна пояснити тим, що при малих концентраціях розчину та при швидкості обертання до 75 об/с на поверхні підкладки формуються переважно мережеві структури із відносно високим вмістом матеріалу (див. пункт 3.1.1), що приводить до збільшення внеску заломлення на межах поділу НЧ/П при вимірюванні величин Ψ і Δ . При швидкості обертання 75 об/с абсолютні значення величин Ψ і Δ знижуються для усіх концентрацій НЧ. із збереженням загальної тенденції до зниження величини Ψ і Δ із ростом концентрації. Слід зазначити, що величини Ψ і Δ для чистої підкладки Si/SiO₂ дорівнюють 22 ум.од. і -76 ум.од., відповідно. Враховуючи цей факт можна зробити висновок, що при високих швидкостях обертання і низьких концентраціях розчину НЧ сформовані кластери із НЧ, як і очікувалось, несуттєво впливають на оптичні властивості підкладок Si/SiO₂. Температурна обробка при високих температурах дещо збільшує величини Ψ і Δ , але лише при відносно високих відсотках заповнення поверхні підкладки масивами НЧ. Така зміна оптичних параметрів обумовлена видаленням ПАВ а також фазовими переходами під час високотемпературної обробки. Для продовження досліджень наноструктур, де поверхня підкладки не повністю вкрита масивами НЧ, було сформовано зразки із кількістю моношарів НЧ від 1 до 4. Методика формування цих структур описана більш детально у пункті 3.1.2. Сформовані моношари дають можливість розрахувати такі важливі оптичні константи як показник заломлення n і коефіцієнт поглинання k . У даному випадку масиви НЧ можна представити як суцільну плівку товщиною рівною товщині моношару НЧ. У наших дослідженнях товщина моношару НЧ визначалась із даних АСМ і складала порядку 10 нм. Розрахунок параметрів n і k проводився із використанням моделі Коші у програмному забезпеченні EASE™. У результаті було отримано величини n і k рівні $2,32-0,72i$, $1,16-0,61i$ та $1,81-0,73i$ для НЧ Fe₃O₄, NiFe₂O₄ та CoFe₂O₄, відповідно. У порівнянні із наноструктурованими шарами сформованими методом спін-коатингу, зміна параметрів Ψ і Δ для моношарів НЧ сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт має лінійний характер і подібну тенденцію до зниження величини Ψ і Δ із збільшенням

кількості моношарів. Із графіків (рис. 3.18) залежності величини Ψ і Δ від кількості нанесених моношарів НЧ можна бачити, що після термообробки за температури 900 К величини параметрів Ψ і Δ із збільшенням кількості моношарів знижуються значно повільніше ніж без температурної обробки. Подальша термообробка таких наноструктур при 1100 К не приводить до суттєвих змін цих параметрів. Така поведінка пояснюється видаленням сурфактантів та утворенням більш суцільного шару за рахунок коалісценції НЧ під дією температури. Як уже зазначалось, руйнування ПАВ відбувається за температури вище 670 К. Тому, термообробка при 900 К є достатньою для їх видалення із окремо осаджених моно шарів НЧ, що приводить до зменшення відстані між ними і зниженню величини параметрів Ψ і Δ . За таких умов подібну наноструктуру можна називати суцільною нанодисперсною плівкою. Її подальший відпал при 1100 К приводить до укрупнення частинок та зміни структурно-фазового стану (див пункт 4.1.1).

Окрім дослідження еліпсометричних параметрів сформованих наноструктурованих мультишарів, нами проводились спектрофотометричні вимірювання методика проведення яких описана більш детально у підрозд. 2.4. У цьому випадку моношари НЧ було сформовано на підкладках кварцового скла для проведення вимірювань у більш широкому діапазоні довжин хвиль.

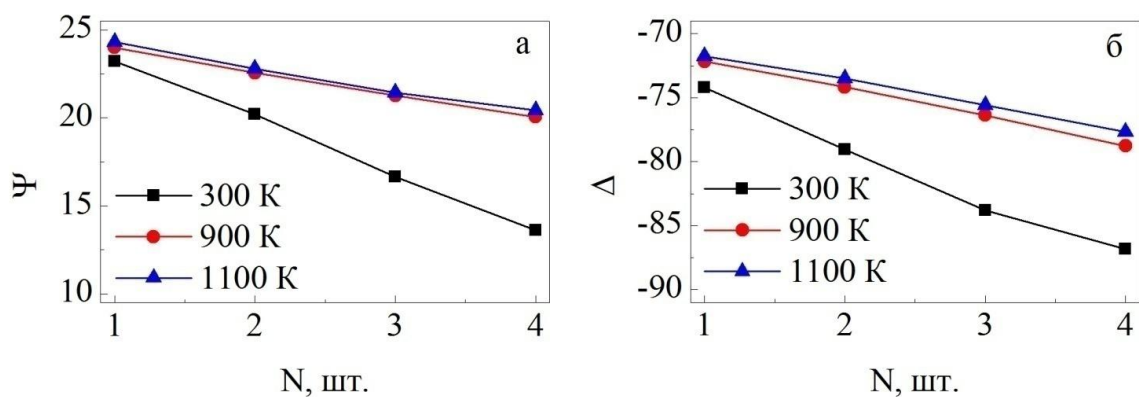


Рис. 3.18. Узагальнені результати вимірювань еліпсометричних констант Ψ і Δ у залежності від кількості моношарів НЧ осаджених методом Ленгмюра – Блоджетт одразу після нанесення (■) і після термообробки при 900 К (●) та 1100 К (▲). Розмірні залежності побудовані при довжини хвилі $\lambda = 600$ нм

Результати досліджень приведено на рис. 3.19. Як можна бачити із графіків, незалежно від кількості моношарів, величина поглинання світла при низьких величинах довжин хвиль помітно зростає. Це пояснюється розсіюванням світла на масивах НЧ і добре корелює із проведеними у пункті 4.1.1 дослідженнями морфологічних особливостей таких шарів, а саме збільшенням розмірів частинок після термообробки. Термообробка при 900 К та 1100 К приводить до зниження інтенсивності величини поглинання світла на малих довжинах хвиль, що пояснюється зниженням величини розсіювання світла у результаті збільшення розмірів НЧ. Відсутність чіткого піку обумовлено наноструктурованою природою таких шарів яким, як правило, характерні широкі піки обумовлені високим розсіюванням світла на НЧ.

Властивості наноструктурованих шарів сформованих із нанорозмірного МШГ можуть суттєво відрізнятися у залежності від геометричних розмірів та товщини фрагментів із яких вони сформовані [173, 174]. Ці обставини обумовлюють різний ступінь дефектності шарів впливаючи на характер протікання оптичних та електро-фізичних процесів у них [175]. Так, для проведення досліджень із розчинів великих та малих фрагментів МШГ було сформовано суцільні шари. Методика приготування необхідних розчинів розглянута більш детально у пункті 2.1.2. Графіки представлені на рис. 3.20 ілюструють проведені дослідження еліпсометричних констант Ψ і Δ . У обох випадках ці величини мають вищі значення для малих фрагментів. Вищі показники заломлення та відбиття обумовлені значно більшою кількістю фрагментів і як наслідок частішою взаємодією пучка світла із ними. Навпаки, нижчі значення цих показників для шарів сформованих із великих фрагментів МШГ обумовлені їх більш досконалою структурою та нижчою кількістю взаємодій пучка світла із досліджуваним матеріалом.

Шари сформовані як з малих так і з великих фрагментів після температурної обробки при 570 К характеризуються незначним ростом величини значень Ψ і Δ на 5-7 одиниць. Подальший відпал до 1100 К не приводить до значних змін величин цих значень, які залишаються майже постійними.

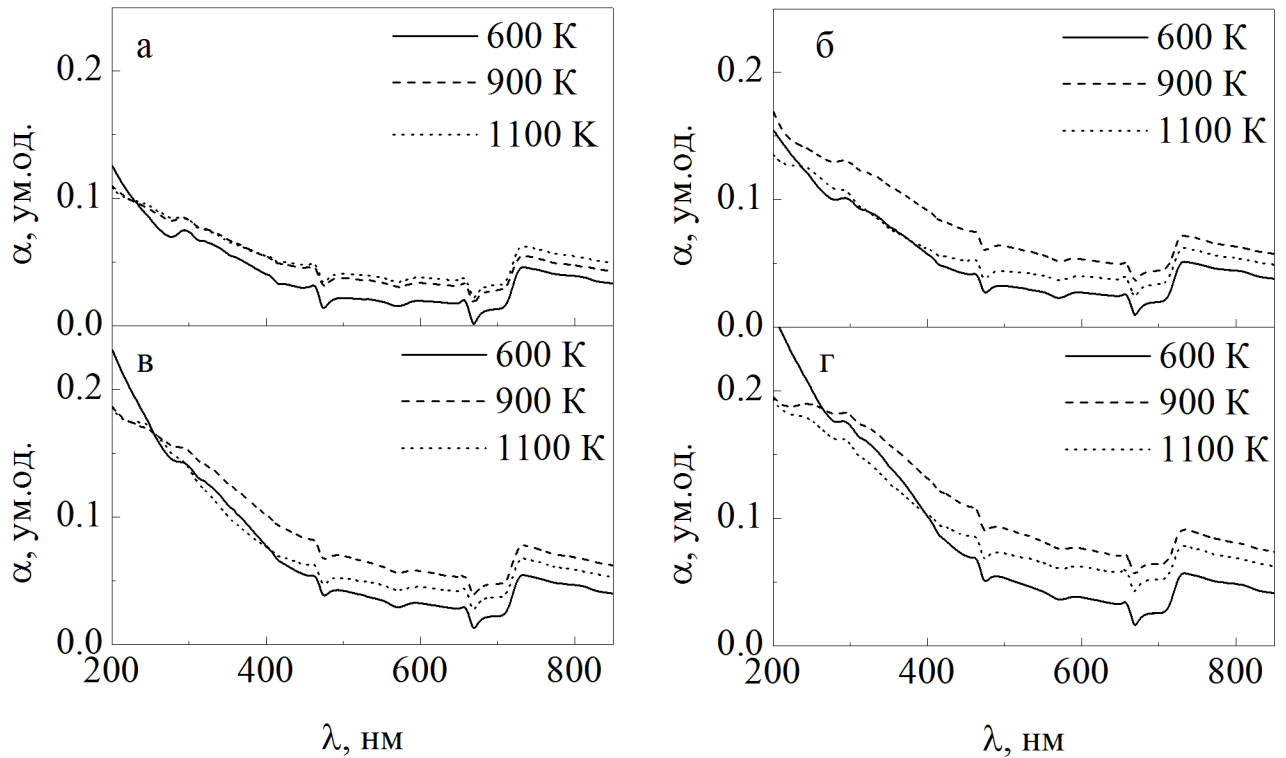


Рис. 3.19. Спектрофотометричні дослідження поглинання світла мультишарами масивів НЧ сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт: а – 1 МШ; б – 2 МШ; в – 3 МШ та г – 4 МШ після видалення ПАВ відпалом при 600 К і після термообробки при 900 К та 1100 К

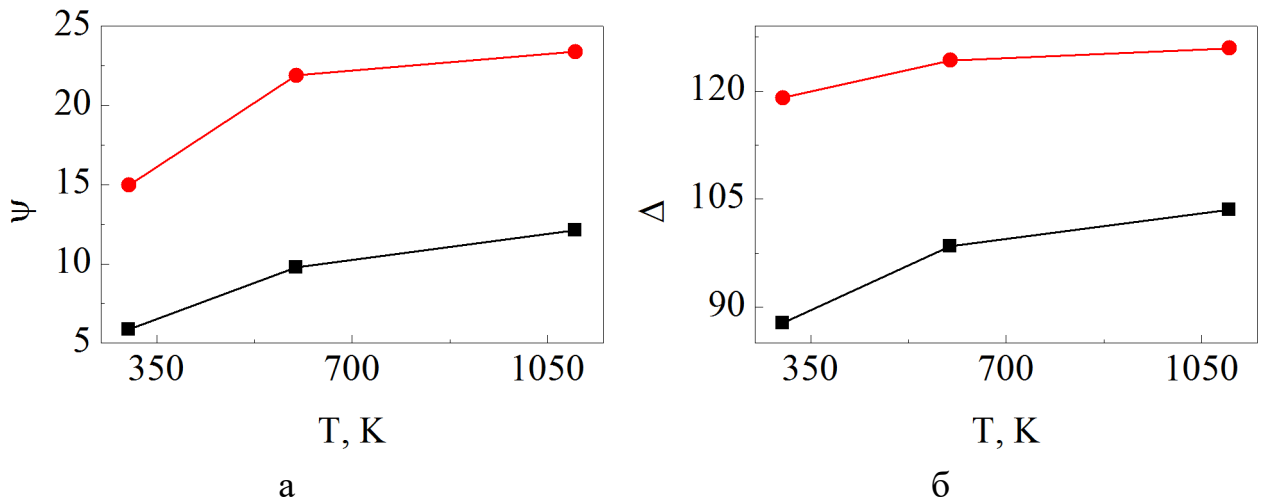


Рис. 3.20. Узагальнені результати вимірювань еліпсометричних констант Ψ (а) і Δ (б) для великих (■) та малих (●) фрагментів МШГ у залежності від температури відпалу. Розмірні залежності побудовані для довжини хвилі $\lambda = 600$ нм

Такий характер підтверджує незначну зміну оптичних властивостей обумовлену видаленням залишків ПАВ та адсорбентів із поверхні фрагментів МШГ безпосередньо після формування шару методом Ленгмюра – Блоджетт.

Спектрофотометричні дослідження таких шарів представлені на рис. 3.21. У даному випадку досліджувалась їх прозорість на підкладці із кварцового скла. Вибір саме такої підкладки обумовлений її прозорістю в ультрафіолетовому діапазоні, що вкрай важливо при дослідженні графено-подібних матеріалів, пік поглинання яких спостерігається на довжині хвилі 266 нм [176].

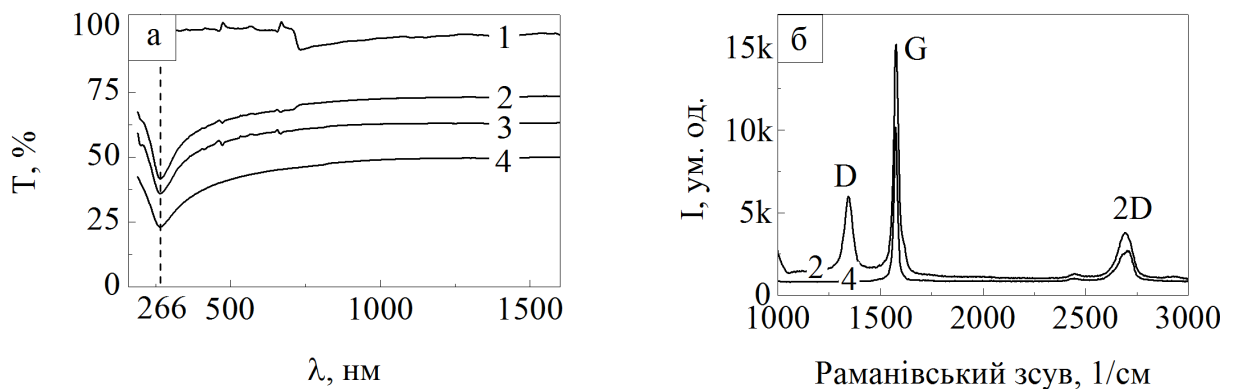


Рис. 3.21. Спектрофотометричні дослідження прозорості T (а) та Раманівська спектроскопія (б) шарів із МШГ сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт у залежності від середнього розміру фрагментів: підкладка (1), малі фрагменти (2), середні фрагменти (3), великі фрагменти (4)

Висока швидкість центрифугування приводить до відфільтрування великих фрагментів яким притаманні високі показники поглинання. Шари сформовані після застосування такого підходу характеризуються найвищою величиною прозорості порядку 75 %. Дещо нижче значення порядку 60 % показують шари із фрагментів, отриманих при нижчих швидкостях центрифугування. Нарешті, за відсутності центрифугування величина прозорості зазвичай не перевищує 50 %. Особливістю описаних спектрів є зменшення ширини піку поглинання для більш прозорих шарів, що обумовлено та підтверджує ефективність процесу фільтрації розчинів методом центрифугування. Для отримання ефективних шарів МШГ із точки зору їх

електрофізичних властивостей окремі фрагменти МШГ мають мати якомога досконалу структуру, тобто бути монокристалічними.

У наших дослідженнях дефектність окремих фрагментів досліджувалась методом Раманівської спектроскопії. При дослідженні графеноподібних матеріалів необхідно розрізняти структурні і крайові дефекти. Структурними прийнято називати дефекти у площині графену, тобто порушення гексагонального упорядкування через відсутність атомів вуглецю. Крайовими прийнято називати дефекти на границях фрагментів графену. Із зменшенням розмірів фрагментів графену кількість крайових дефектів зростає. Рис. 3.21 б ілюструє порівняльні Раманівські спектри шарів сформованих із великих та малих фрагментів МШГ. Характерною особливістю шарів сформованих із малих фрагментів є виразний D пік обумовлений крайовими дефектами малих фрагментів та великим діаметром лазерного пучка [177]. У свою чергу цей пік майже відсутній у шарах сформованих із великих фрагментів, що підтверджує їх досконалу структуру у площині. Разом із цим симетричний 2D пік у випадку шарів із малих фрагментів, характерний для нанорозмірного МШГ товщиною менше 10 нм. Шарам сформованим із більших фрагментів притаманний 2D пік подібний до графітового оскільки їх товщина вже дещо більша і становить порядку 15-20 нм.

Використання композитних матеріалів на основі графену та НЧ значно розширює їх властивості та області застосування [178]. Для дослідження впливу ефекту декорування поверхні МШГ оксидними наночастинками на оптичні властивості було сформовано зразки типу НЧ/МШГ/П. Формування шару МШГ відбувалось методом Ленгмюра – Блоджетт (див. пункт 2.1.2). Після температурної обробки за температури 1100 К на поверхню зразків наносились НЧ NiFe_2O_4 із використанням методу спін-коатингу (див. пункт 2.1.4.). Спектри приведені на рис. 3.22 показують вплив температурної обробки на величину поглинання світла досліджуваними наноструктурами. При дослідженнях властивостей окремих шарів нанорозмірного МШГ і НЧ величина поглинання на довжині хвилі 260 нм склала порядку 0,14 і 0,07 ум. од., відповідно. Для

комбінованих шарів на основі цих матеріалів величина поглинання склала 0,21. Це дає підстави зробити висновок про відсутність помітного електронного зв'язку між шаром МШГ та наночастинками, а збільшення величини поглинання у такому випадку пояснюється суперпозицією цієї величини.

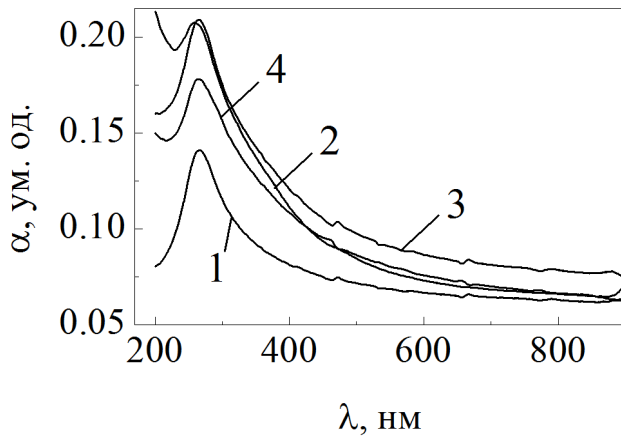


Рис. 3.22. Спектрофотометричні дослідження властивості поглинання комбінованими мультишарами із нанорозмірного МШГ (1) та НЧ NiFe_2O_4 без відпалу (2), після видалення ПАВ відпалом при 600 К (3) і після термообробки при 1100 К (4)

Розглянуті шари із фрагментів МШГ цікаві з точки зору використання як матеріалу датчиків шкідливих газів. Проте, не лише графен може бути чутливим елементом. Його функціоналізація відкриває нові можливості для покращення характеристик приладів, а особливо вибіркової. Альтернативою чутливому елементу сформованому із фрагментів МШГ часто виступає оксид графену (ОГ). Ефективність дослідження шарів на основі двовірних (2Д) матеріалів у деякій мірі залежить від можливості якісно визначити кількість шарів в окремому фрагменті 2Д матеріалу. Для цього нами було розроблено спеціальну методику, яка вирішує зазначену задачу і дозволяє визначати кількість шарів ОГ за наявності лише Раманівського спектру. У якості зразка для досліджень було використано шар із фрагментів ОГ сформований методом Ленгмюра – Блоджетт на підкладці Si/SiO_2 (500 нм). Для точного визначення товщини фрагментів ОГ було використано АСМ (рис. 3.23 а), після чого зразок досліджувався у Раманівському спектроскопі. Для швидкого визначення кількості шарів, оригінальне АСМ зображення було оброблено із врахуванням товщини одного шару ОГ рівного 1 нм (рис. 3.23 б). Саме така величина обумовлена наявністю оксидних груп, які не лежать у двовірній площині ОГ. Раманівські спектри фрагментів ОГ зображених на рис. 3.23 б приведено на рис. 3.24 а.

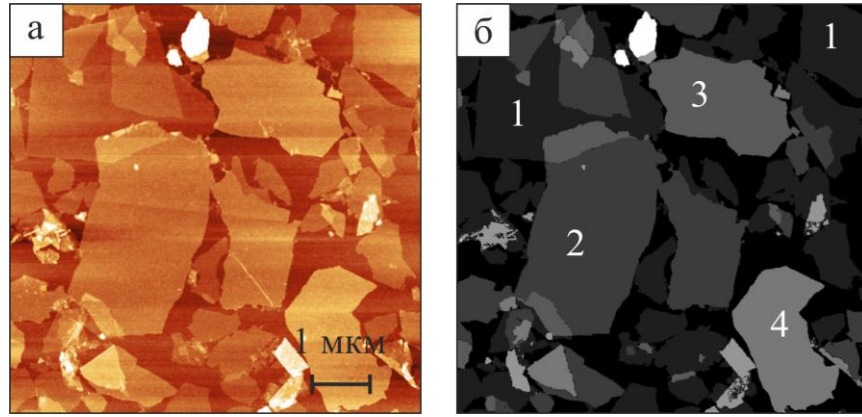


Рис. 3.23. Оригінальне (а) та оброблене (б) АСМ зображення для швидкого визначення кількості шарів в окремому фрагменті ОГ. Цифрами на рис (б) позначено кількість моно шарів

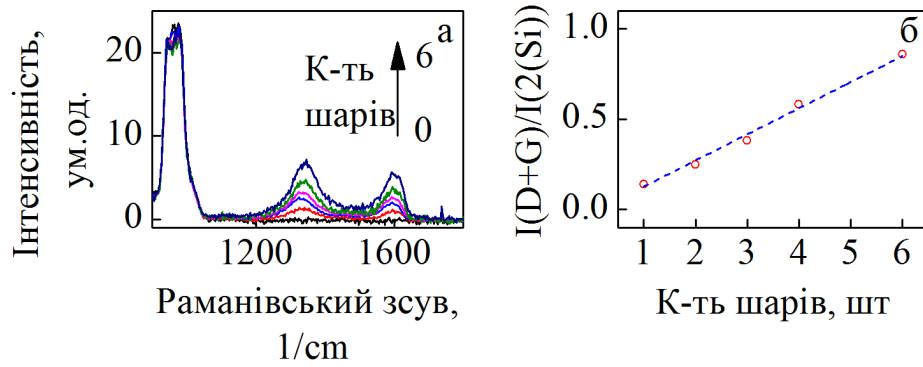


Рис. 3.24. Раманівські спектри фрагментів ОГ із різною кількістю шарів (а). Залежність відношення інтенсивності $I(D+G)/I(2Si)$ від кількості шарів ОГ

D та G піки графен оксиду розташовані на частотах 1340 см^{-1} і 1593 см^{-1} , тоді як G пік графену знаходиться на частоті 1583 см^{-1} . Структурні та крайові дефекти у графені обумовлюють появу D піку, що у ОГ ширший через наявність епоксидних та гідроксидних груп. Враховуючи вищесказане ми ввели сумарну інтенсивність $I(D+G)$, що відповідає інтегральній сумі D і G піків.

Такий підхід дозволяє зменшити час інтегрування у кожній точці при формуванні Раманівського зображення. Раманівські піки, що належать розсіюванню оптичних фононів на кремнієвій підкладці розміщені на 520 см^{-1} і 960 см^{-1} . Для розрахунків було обрано другий пік (2(Si)) через близькість до G і D піків ОГ. Відношення $I(D+G)/I(2(Si))$ показано на рис. 3.24 б і залежить від структурного розупорядкування ОГ, а також від густини епоксидних, гідроксильних та карбоксильних груп.

Подібно до графену величина інтенсивності G і D піків ОГ лінійно зростає із збільшенням кількості шарів. Для чисельного розрахунку Раманівської матриці на ділянці приведений на рис.3.23 а було використано відношення $I(D+G)/I(2(Si))$, що явно показує кількість шарів ОГ та підтверджує існування окремих товщин із середнім значенням та похибкою $0,16\pm 0,02$, $0,32\pm 0,02$, $0,47\pm 0,02$ для 1, 2 і 3 шарів ОГ, відповідно. При побудові гістограми не враховувались крайові області фрагментів ОГ через обмежену оптичну роздільну здатність мікроскопа.

Висновки до розділу 3

1. У роботі здійснено розробку методики формування наноструктурованих мультишарів, яка базується на почерговому нанесенні шарів наноматеріалів із використанням методик Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу.

2. Встановлено, що використання розчинів із високою концентрацією НЧ $C_{\text{НЧ}} = 50\text{-}100\text{ мкг/мл}$ при низьких швидкостях обертання $\omega = 10\text{-}25\text{ об/с}$ приводить до формування мережевих наноструктур. Їх дефрагментація спостерігається із зниженням концентрації НЧ у розчинах. Підвищення

швидкості обертання приводить до зменшення розмірів кластерів із НЧ, а при концентраціях нижче 5 мкг/мл збільшуються лише відстані між ними.

3. Для підтвердження суцільності наноструктурованих шарів із НЧ досліджували властивості змочування шляхом вимірювання величини контактного кута. Для шарів сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт ця величина складала порядку 90° - 100° . Її незначна зміна для кількості моношарів НЧ у діапазоні від 1 до 4, дає змогу говорити про високу суцільність шару.

4. Проаналізовано вплив температурної обробки на оптичні властивості наноструктурованих шарів із НЧ і мультишарового графену. Підвищення температури до $T_g = 600$ К приводить до зміни величин Ψ і Δ , що свідчить про ефективність використання термообробки для видалення ПАР. Величина зміни цих величин обумовлена природою ПАР.

5. Головним чином на отримання розчинів із низьким вмістом невідшарованих фрагментів мультишарового графену впливає швидкість центрифугування. Спектрофотоскопічні дослідження показали, що її оптимальна величина при якій вдалось отримати розчини із середніми розмірами фрагментів порядку 300 нм та товщиною 5-10 нм складає 10000 g.

6. Зниження величини поглинання світла в ультрафіолетовому діапазоні підтверджує укрупнення НЧ після проведення термообробки, та обумовлено меншим розсіюванням світла на малих частинках, де ця величина має вищі значення у випадку без термообробки.

РОЗДІЛ 4

МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ4.1 Магніторезистивні властивості упорядкованих масивів НЧ
оксидів Fe у провідній матриці Ag або нанорозмірного графену

4.1.1 Структурно-фазовий стан упорядкованих масивів наночастинок

Характер протікання електрофізичних процесів у датчиках на основі нанорозмірних матеріалів сильно залежить від їх розмірів та структурно-фазового стану. Це обумовлено високим відношенням площі поверхні до об'єму наноб'єктів [179]. Структурно-фазовий стан може змінюватись у залежності від умов нанесення та подальшої обробки. Тому, перед проведенням досліджень із використанням нанорозмірних матеріалів необхідно проводити їх аналіз для чіткого уявлення структури і можливості подальшого прогнозування властивостей для їх ефективного використання у наноприладових системах.

УМНЧ досліджувались як після нанесення методом Ленгмюра – Блоджетт так і методом капання розбавленого розчину НЧ на карбонові сіточки. Отримані мікроснімки та відповідні дифракційні картини УМНЧ Fe_3O_4 та NiFe_2O_4 безпосередньо після їх нанесення на підкладку приведено на рис. 4.1 а, в.

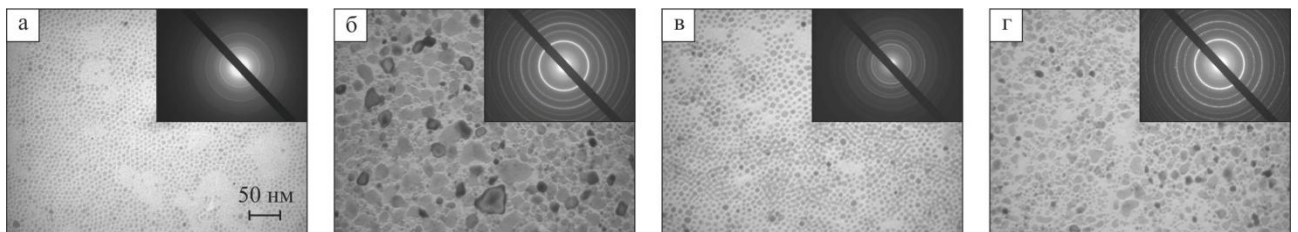


Рис. 4.1. Мікроснімки та відповідні електронограми упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 (а, б) та NiFe_2O_4 (в, г) без відралу (а, в) та після відпалу при 1100 К (б, г)

Для мінімізації протікання процесів дифузії між НЧ та провідною матрицею, температурна обробка масивів НЧ проводилась перед нанесенням ПМ.

У випадку двокомпонентних оксидних НЧ NiFe_2O_4 відпал за температури 1100 К приводить до утворення декількох фаз (Fe , Ni , FeNi_3), тоді як однокомпонентні НЧ Fe_3O_4 перетворюються у НЧ Fe . Виходячи із результатів розшифровки електронограм приведених у таблицях 4.1 та 4.2 після високотемпературного відпалу при 1100 К спостерігається утворення слідів оксидів $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поява слідів оксидів свідчить про утворення тонкої оксидної оболонки на поверхні наночастинок.

Це обумовлено високою хімічною активністю заліза при взаємодії із атмосферою [180] при кімнатній температурі після розгерметизації вакуумної камери у якій проводилась термообробка. Разом із зміною фази термообробка приводить до укрупнення НЧ, що передбачає збільшення відсотку магнітного матеріалу в окремій частинці і як наслідок підвищення їх магнітного моменту. Гістограми розподілу НЧ за розмірами до та після відпалу приведено на рис. 4.2. Із гістограм видно, що НЧ збільшуються у розмірах майже у 3-4 рази із 10 нм до 40 нм. Для підтвердження двокомпонентного складу НЧ було проведено енергодисперсійний аналіз (рис. 4.3), який показав присутність фаз Fe та Ni у НЧ NiFe_2O_4 та лише фази Fe у випадку НЧ Fe_3O_4 .

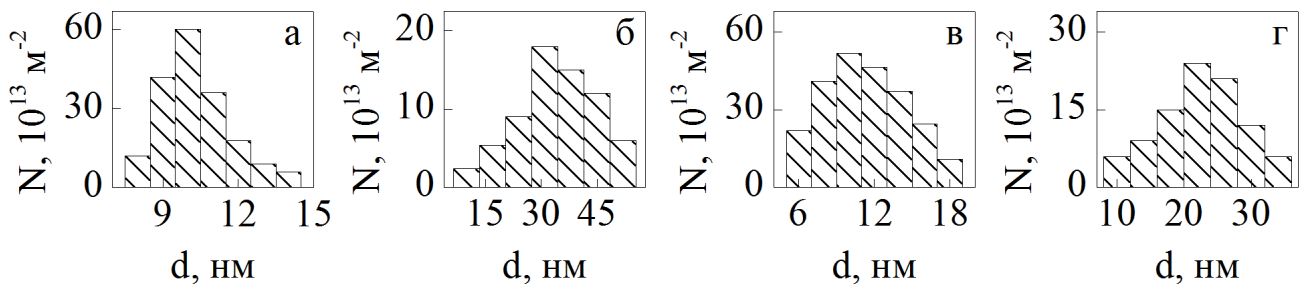


Рис. 4.2. Гістограми розподілу НЧ Fe_3O_4 (а, б) і NiFe_2O_4 (в, г) за розмірами до (а, в) та після відпалу за температури 1100 К (б, г)

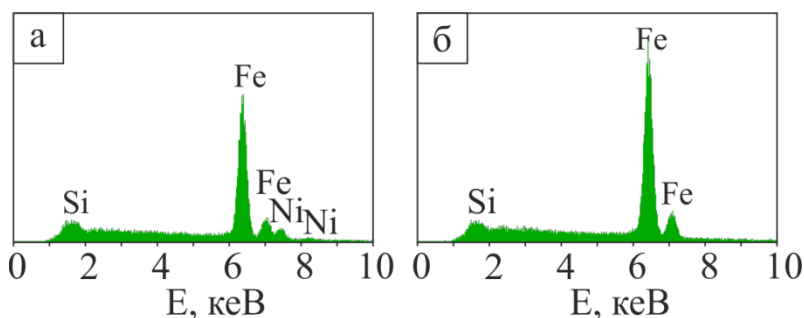


Рис. 4.3. Енергодисперсійний аналіз НЧ Fe_3O_4 (а) та NiFe_2O_4 (б) після термообробки при 1100 К

**Розшифровка електронограмм упорядкованих масивів НЧ Fe₃O₄ у
залежності від температури відпалювання**

No.	Fe ₃ O ₄					
	300 К			1100 К		
	a _{hkl} (нм)	hkl	фаза	a _{hkl} (нм)	hkl	фаза
1	0,483	111	Fe ₃ O ₄	0,266	310	γ-Fe ₂ O ₃
2	0,296	220	Fe ₃ O ₄	0,249	311	γ-Fe ₂ O ₃
3	0,252	311	Fe ₃ O ₄	0,201	110	Fe
4	0,209	400	Fe ₃ O ₄	0,142	200	Fe
5	0,171	422	Fe ₃ O ₄	0,116	211	Fe
6	0,161	511	Fe ₃ O ₄	0,101	220	Fe
7	0,148	440	Fe ₃ O ₄	0,090	310	Fe
8				0,082	222	Fe
9				0,076	321	Fe
	$\bar{a} (\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,837 \pm 0,01 \text{ нм}$			$\bar{a} (\alpha\text{-Fe}) = 0,284 \pm 0,01 \text{ нм}$ $\bar{a} (\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,834 \pm 0,01 \text{ нм}$		

Розшифровка електронограмм упорядкованих масивів НЧ NiFe₂O₄ у залежності від температури відпалювання

No.	NiFe ₂ O ₄					
	300 K			1100 K		
	a _{hkl} (нм)	hkl	фаза	a _{hkl} (нм)	hkl	фаза
1	0,483	111	NiFe ₂ O ₄	0,238	111	Слід NiO
2	0,294	220	NiFe ₂ O ₄	0,208	200, 400	Слід NiO, γ-Fe ₂ O ₃
3	0,249	311	NiFe ₂ O ₄	0,201	110,111,111	Fe, Ni, FeNi ₃
4	0,208	400	NiFe ₂ O ₄	0,183	421	Слід γ-Fe ₂ O ₃
5	0,171	422	NiFe ₂ O ₄	0,178	200	Ni, FeNi ₃
6	0,160	511	NiFe ₂ O ₄	0,142	200	Fe
7	0,147	440	NiFe ₂ O ₄	0,125	220,220,311	Ni, FeNi ₃ , NiO
8				0,121	202,222,318	Слід NiO
9				0,116	211,024	Fe
10				0,107	311	Ni, FeNi ₃
11				0,101	220	Fe
12				0,090	310	Fe
13				0,082	222	Fe
14				0,076	321	Fe
\bar{a} (NiFe ₂ O ₄) = 0,833 ± 0,01 нм \bar{a} (α-Fe) = 0,285 ± 0,01 нм \bar{a} (γ-Fe ₂ O ₃) = 0,836 ± 0,01 нм \bar{a} (FeNi ₃) = 0,353 ± 0,01 нм \bar{a} (Ni) = 0,353 ± 0,01 нм \bar{a} (NiO) = 0,415 ± 0,01 нм						

4.1.2 Оцінка магнітних властивостей залізних наночастинок методом лоренцівської мікроскопії

Як уже зазначалось у попередньому пункті 4.1.1, після відпалу масивів НЧ за температури 1100 К їх розміри збільшуються разом із утворенням великого відсотку феромагнітного матеріалу у новоутворених частинках. Для більш детального дослідження магнітних властивостей окремих залізних частинок було використано Лоренцівську мікроскопію. Методика отримання таких частинок описана у підрозділі 2.6. Зображення скануючої тунельної мікроскопії НЧ Fe на підкладці W (110), отриманих після термічного відпалу безперервної плівки Fe з ефективною товщиною 1 МШ за температури 720 К показано на рис 4.4 а. Середня висота частинок становить 10 нм (рис. 4.4 б), а поперечний розмір 30-150 нм. Як видно, наночастинки Fe характеризуються анізотропією форми. У площині підкладки вони витягнуті уздовж кристалографічного напрямку [100], тобто приблизно в напрямку, перпендикулярному атомним ступеням сколу. Співвідношення розміру сторін НЧ переважно дорівнює 2:1 та сильно залежить від умов підготовки, наприклад, від ефективної температури, товщини та температурної обробки.

Для частинок, показаних на рис. 4.4 в співвідношення сторін досягає 20:1, тобто на порядок вище, ніж для частинок, показаних на рис. 4.4 а. У цьому випадку, безперервну плівку Fe із ефективною товщиною 2 нм відпалювали за температури 600 К. Більш детально сформовані нами залізні НЧ на підкладці W (110) розглянуті у роботі [210].

Рис. 4.5 а показує наночастинки Fe на підкладці W (110), яка є прозорою для електронів. Висота наночастинок становить близько 4 нм. При розфокусуванні, зображення частинок зміщуються. Рис. 4.5 б показує накладені сфокусоване і розфокусоване зображення області, позначеної квадратиком на рис. 4.5 а. Як можна бачити, усі залізні НЧ мають одно доменну структуру. Як правило, зображення частинок зміщені (зміщення показано чорними стрілками) приблизно в однаковому напрямку.

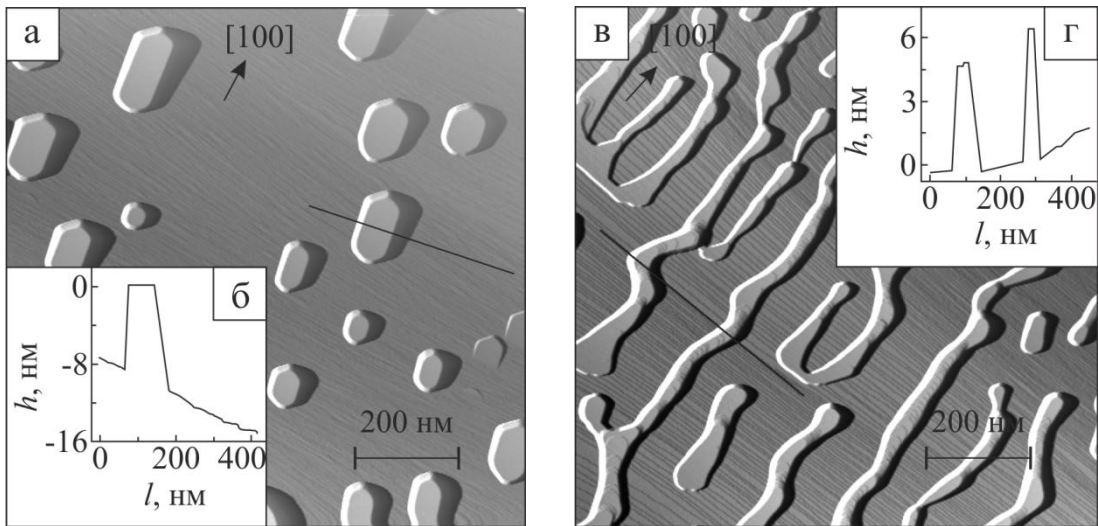


Рис. 4.4. Зображення скануючої тунельної мікроскопії НЧ Fe на W (110) підкладці із одноатомними ступенями, орієнтованими у напрямку [110], сформовані відпалом безперервної плівки Fe з ефективною товщиною 1 нм за температури 720 К (а) та 2 нм за температури 600 К (в) протягом 10 хв. Профілі інтенсивності вздовж зазначеної лінії сканування (б, г)

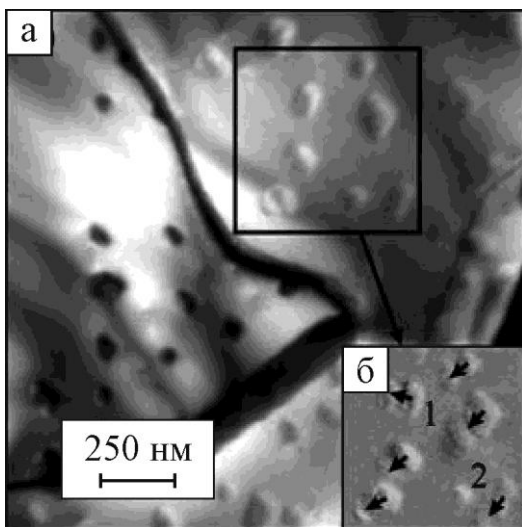


Рис. 4.5. Зображення лоренцівської мікроскопії для НЧ Fe на підкладці W (110) (а). Накладені сфокусоване і розфокусоване (Лоренцівська мікроскопія) зображення області позначеної квадратиком (б). Стрілки показують напрями зміщення зображень НЧ Fe через розфокусування

Напрямок зміщення зображення частинки 1 значно відрізняється від зміщення зображення напрямків інших частинок. Напрямки намагнічування розташовані у площині підкладки і перпендикулярно напрямку зміщення. Зображення частинки 2 не зміщується, можливо, тому, що її напрямок намагніченості перпендикулярний площині підкладки.

Частинки з висотою 8 нм характеризуються дво domenною магнітною структурою (рис. 4.6 а). Це дозволяє закрити магнітний потік усередині частинок і, таким чином, виключити (мінімізувати) магнітні поля навколо них. Як результат, вільна енергія частинок зменшується, що є енергетично вигідно.

У лоренцівській мікроскопії зображення частинок зміщуються у залежності від напрямку намагніченості доменів, тому їх зображення або розходяться або накладаються. У першому випадку, на зображенні частинки з'являються світлі області, а в останньому випадку, можуть спостерігатися темні ділянки. Частинки з яскравими смужко-поібними областями, показані на рис. 4.6 а. Як видно із рис. 4.6 с, ширина світлої смуги $2s$ дорівнює 9 нм. Це було визначено із профілю інтенсивності, отриманого за допомогою сканування центральної частини частинки в напрямку, показаному стрілкою (за методом, описаним в роботі [181]). Напруженість магнітного поля B доменів може бути отримано із наступного рівняння (4.1) [181]:

$$B = \frac{s}{d \cdot \Delta f} \sqrt{\frac{mV_0}{e}}, \quad (4.1)$$

де $m = 9.1 \times 10^{-31}$ кг і $e = 1.6 \times 10^{-19}$ С це маса і заряд електрона;

$V_0 = 200$ кВ це прискорююча напруга мікроскопа;

$\Delta f = 250$ мкм це величина де фокусування;

$d = 8$ нм це висота частинок.

Розрахунки дають $B = 2.4$ Тл, що дещо більше ніж значення 2.2 Тл для масивного зразка [182].

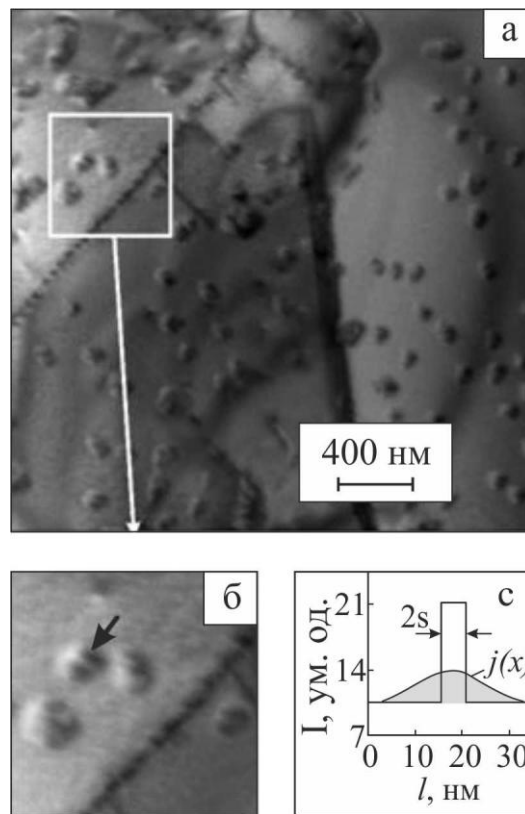


Рис. 4.6. Лоренцівська мікроскопія НЧ Fe на підкладці W (110) (а), більш докладне зображення фрагмента позначеного білим квадратом, що містить дво доменну частинку (б) і профіль інтенсивності отриманий шляхом сканування через центр частинки у напрямі заданому чорною стрілкою (с)

Нарешті, залізні частинки висотою 10 нм показують вихрєву магнітну структуру (рис. 4.7 а, частинки у нижньому лівому і верхньому правому кутах). У залежності від напрямку закручування магнітного потоку у центрі зображення наночастинок з'являються темні області (як в даному випадку) або яскраві області (див. також [181]). Величина вихрєвого магнітного поля може бути отримана із кривої профілю інтенсивності (рис. 4.7 б), що проходить через центральну частину частинки у напрямі вказаному стрілкою на рис. 4.7 а, а також із використанням формули (4.2) [181].

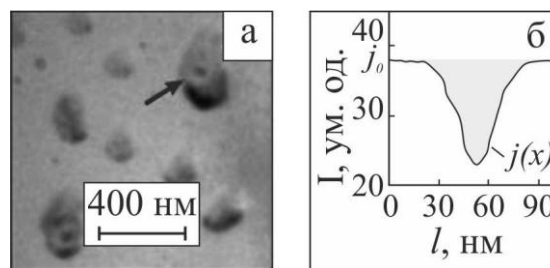


Рис. 4.7. Розподіл частинок за розмірами (висота) обумовлює різницю у магнітному контрасті при використанні Лоренцівської мікроскопії (а). Профіль інтенсивності отриманий шляхом сканування за допомогою центральної частини частинки у напрямі вказаному чорною стрілкою (б)

$$B = \frac{1}{d \cdot \Delta f} \sqrt{\frac{2\rho S m V_0}{j_0 e \sqrt{\pi}}} \quad (4.2)$$

У цій формулі ρ представляє параметр ширини розподілу Гаусса, що співрозмірний із розміром розмитого кола утвореного у результаті розфокусування, S це область між кривою профілю та пунктирною лінією, яка відповідає середньому рівню густини електронного струму j_0 , що проходить через частинки (рис. 4.7). У нашому випадку величини j_0 , S , ρ , V_0 , Δf і d дорівнюють 36 ум. од., 430 (ум. од.) \times нм, 1,5 нм, 200 кВ, 200 мкм і 10 нм, відповідно. Розрахована величина магнітного поля B у випадку вихрєвої частинки дорівнює 2,4 Тл, що близько до очікуваного значення отриманого вище для дводоменної частинки.

Відомо, що напрямок намагніченості плівки Fe товщиною 1 МШ, вирощеної на підкладці W (110) перпендикулярний до площини підкладки, однак намагніченість плівки товщиною 2 МШ вирівняна в площині уздовж напрямку $[1\bar{1}0]$ [183]. Із збільшенням числа шарів намагніченість залишається в площині плівки, але її напрям змінюється на напрям $[100]$ після перевищення критичної товщини [184, 185]. Переорієнтація спінів легкої осі обумовлена зміною вкладів констант анізотропії, які є позитивними в об'ємі і негативними на інтерфейсах [185]. Для плівки із НЧ Fe, характер і напрям намагніченості у значній мірі залежить від висоти частинок, а також анізотропії їх форми [186, 187]. У той же час, як вже було згадано вище, залежно від умов формування, подовжені наночастинки Fe можуть бути вирівняні або уздовж $[100]$ підкладки W (110) або уздовж атомних ступенів підкладки. Варіації магнітної структури (конфігурації доменів) із збільшенням висоти частинок схематично представлені на рис. 4.8.

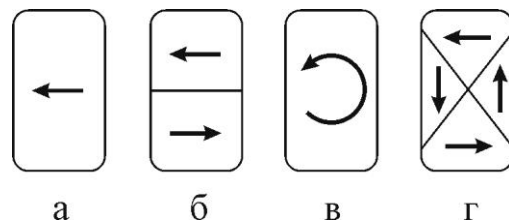


Рис. 4.8. Схематичне представлення варіацій магнітної структури (конфігурації доменів) із збільшенням висоти частинок: одно доменна магнітна структура (а), дво доменна магнітна структура (б), вихрєвий стан (с) і алмазний стан (d)

У нашому випадку частинки із висотою $d = 4, 8$ і 10 нм мали однодоменну, дво домену та вихрєву магнітні структури (рис.4.8). У більших частинках може бути реалізована магнітна структура типу Ландау-Ліфшиця [189, 182].

4.1.3 Вплив товщини провідної матриці Ag на магніторезистивні властивості наноструктурованих систем на основі наночастинок феритів

Нанесення провідної матриці із немагнітного матеріалу як до так і після проведення температурної обробки упорядкованих масивів НЧ дозволило

прослідкувати вплив розміру НЧ на їх електрофізичні та магніторезистивні властивості у провідній немагнітній матриці Ag із мінімальним впливом процесів дифузії між НЧ та ПМ [188]. Масиви НЧ Fe_3O_4 у провідній матриці Cu також досліджувались нами у роботах [100, 190-192]. Експериментально отримані магніторезистивні залежності, наведені на рис. 4.9, ілюструють різке збільшення коерцитивної сили від 60 мТл до 480 мТл та зменшення величини МО від 1,3 до 0,85 % при зміні кута прикладання зовнішнього магнітного поля від 80° до 90° . Такий характер залежностей свідчить про присутність вісі важкого намагнічення у діапазоні цих кутів. При подальшому зменшенні кута спостерігається стабілізація як коерцитивної сили (біля 60 мТл), так і МО (1,2-1,3 %), що можна пояснити наявністю осі легко намагнічення. Відпал провідної матриці Cu до температури 900 К приводить до зниження величини МО та збільшення величини коерцитивної сили, що обумовлено розупорядкуванням структури НЧ/ПМ.

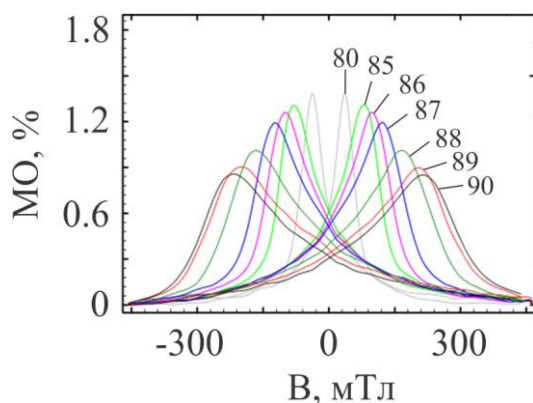


Рис. 4.9. Залежність величини МО масиву НЧ Fe_3O_4 у провідній матриці Cu товщиною 20 нм від кута прикладання зовнішнього магнітного поля

У наших дослідженнях також було створено самоорганізовані структури, що представляють собою масиви наноприладових елементів, а саме спінівентилів, і є цікавими з точки зору підвищення ефективності наноприладових структур. Такі функціональні наноструктури було отримано після відпалу провідної матриці Ag за температури 570 К у вакуумних умовах (10^{-5} Па). Дослідження впливу товщини нанесеної провідної матриці Ag на характер її розподілу по поверхні масиву НЧ після відпалу при 570 К показали, що при більших товщинах утворюються витягнуті частинки із відношенням довжини до

ширини від 2:1 до 4:1. Такий характер розподілу спостерігається при товщинах провідної матриці більше 10 нм. У випадку тонкого шару ПМ Ag утворюються переважно напівсферичні кластери із середнім радіусом 30 та 50 нм для ПМ товщиною 5 та 10 нм, відповідно. Висота кластерів зростає із збільшенням товщини ПМ і складає 20, 30, 60 та 80 нм для товщин ПМ 5, 10, 15 та 20 нм, відповідно. Для того, щоб дослідити особливості формування провідної матриці Ag на інших підкладках, ми провели додаткові дослідження із використанням кристалу NaCl, де спостерігалось його декорування НЧ Ag [211]. На рис. 4.10 а, б приведені ПЕМ мікрознімки ПМ Ag товщиною 10 нм нанесеної на упорядкований масив НЧ без та після попередньої термообробки за температури 1100 К. Утворені кластери після відпалу ПМ при 570 К показано на рис. 4.10 а', б'. Із рисунку видно, що масиви НЧ зберігають своє упорядкування, що говорить про високу адгезію НЧ на підкладці [193].

Схематичне зображення процесу формування функціональних наноструктур приведено на рис. 4.11. На першому етапі формується масив НЧ однією із технологій, що дозволяє отримати рівномірний шар магнітних НЧ на підкладці. На другому етапі сформований шар НЧ відпалюється при високих температурах, що приводить до укрупнення НЧ та збільшення їх магнітного моменту. Після цього ПМ немагнітного матеріалу наноситься на такий масив магнітних НЧ – третій етап. Останній, четвертий етап необхідний для підвищення ефективності наноприладових елементів шляхом утворення самоорганізованих функціональних наноструктур. На даному етапі формуються масиви (мережі) спін-вентильних переходів, що у разі покращують магніторезистивні властивості у порівнянні із структурами без відпалу ПМ. Рис 4.12 показує морфологію поверхні ПМ Ag у залежності від її товщини після відпалу за температури 570 К.

Сформовані у результаті такого процесу функціональні металеві наномережі можуть утворювати не тільки нанорозмірні спін-вентилі, а і багат шарові спінвентильні нанопроводи [194], що лежать у площині підкладки. Разом із цим, явним недоліком таких систем є складність контролю їх утворення із використанням методики простого відпалу.

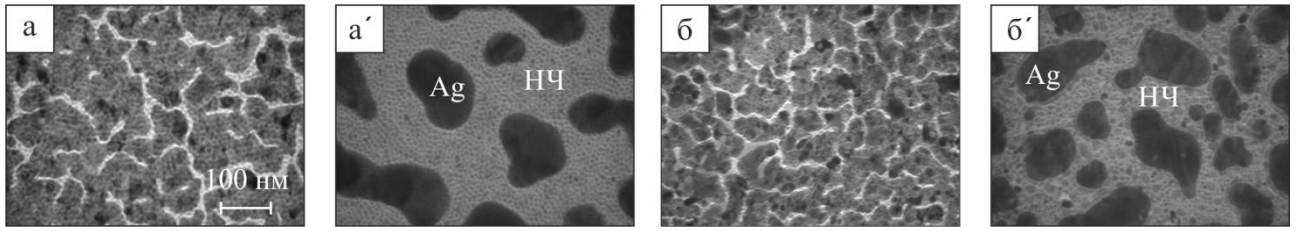


Рис. 4.10. Мікрознімки сформовані на упорядкованому невідпаленому (а, а') та відпаленому при 1100 К (б, б') масиві НЧ NiFe_2O_4 провідної матриці Ag товщиною 10 нм до (а, б) та після термообробки при 600К (а', б')

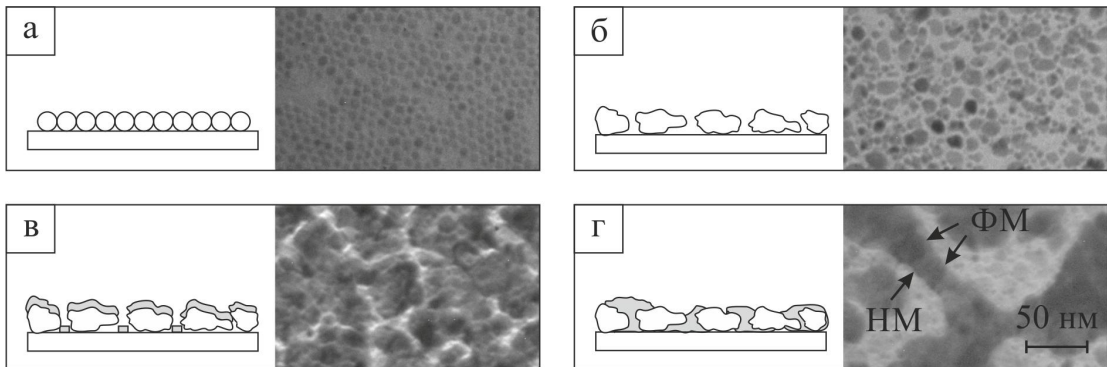


Рис. 4.11. Схематичне зображення процесу формування мережевої структури після відпалу ПМ при 600 К: а – формування УМНЧ; б – відпал масиву НЧ при 1100 К; в – нанесення провідної ПМ; г – відпал сформованої наноструктури при 600 К

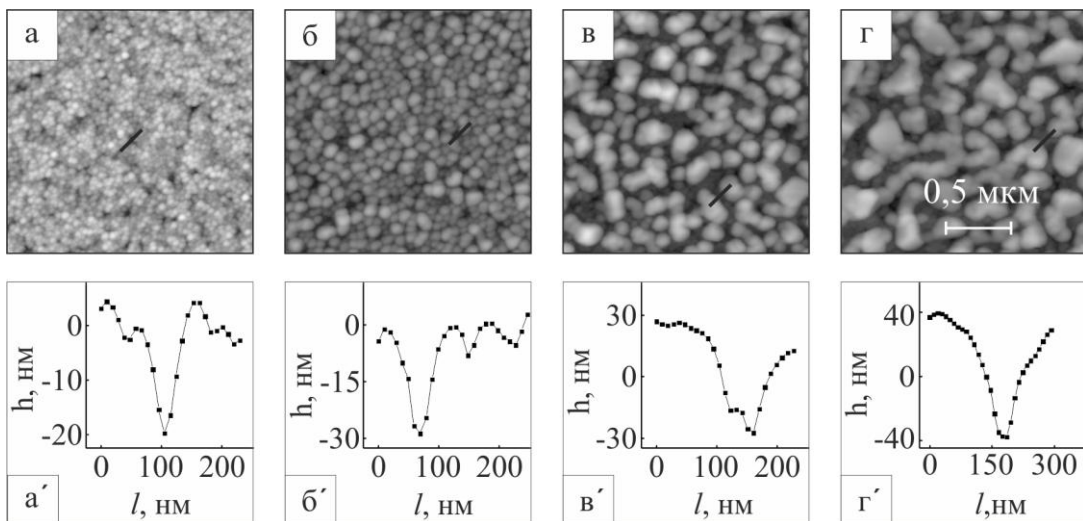


Рис. 4.12. Морфології поверхні зразків з товщиною ПМ Ag 5 нм (а), 10 нм (б), 15 нм (в) та 20 нм (г) після відпалу за температури 600 К. На позиціях а', б', в', г' приведені відповідні профілі висоти

Товщина ПМ сильно впливає на величину і характер залежностей магнітоопору через те, що сформована мережева структура при великих значеннях товщини може шунтувати спін-вентильні переходи знижуючи кількість ефективних взаємодій. З іншого боку надмірно мала товщина ПМ різко змінює характер магніторезистивної залежності. У такому випадку збільшується різниця величини електричного опору при намагніченні і розмагніченні зразка. Ця обставина ускладнює використання таких структур у якості чутливих елементів датчиків, де ця різниця повинна прямувати до мінімуму. Як видно із графіків зміни величини магнітоопору (рис. 4.13), найбільш оптиміальна товщина при якій електричний опір при намагнічуванні та розмагнічуванні суттєво не відрізняється складає 15 нм. Слід зазначити, що найбільш ефективно утворення поверхневих мереж спостерігається саме при такому значенні товщини ПМ срібла.

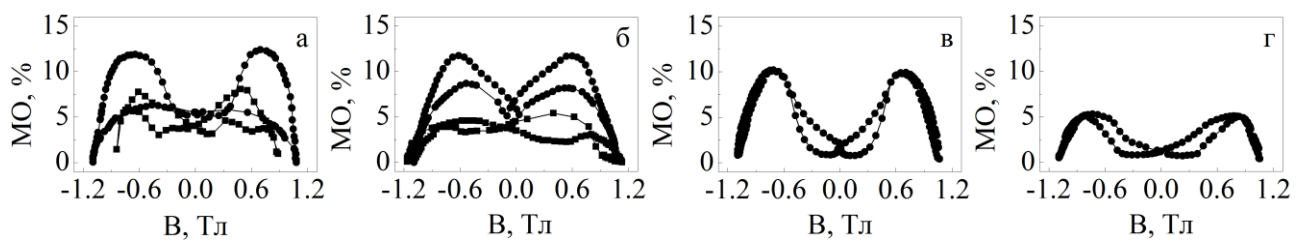


Рис. 4.13. Зміна МО УМНЧ NiFe_2O_4 відпалених при 1100 К та вбудованих у ПМ Ag товщиною 5 нм (а), 10 нм (б), 15 нм (в), 20 нм (г) без (■) та після відпалу такої структури при 600 К (●). Для графіків (в) та (г) змін магнітоопору до відпалу не зафіксовано

Воно розташовується між острівцевими утвореннями при товщині 10 нм і формуванням мереж з надмірною кількістю матеріалу при товщині 20 нм. Це підтверджує суттєву залежність величини магнітного опору від кількості меж поділу феромагнітного і немагнітного матеріалів де існує ймовірність виникнення спін-залежного розсіювання електронів [195]. Величина магнітного опору також може істотно залежати від форми чутливого елемента [196, 197].

У наших дослідженнях вимірювання проводились на зразках розміром $10 \times 10 \text{ мм}^2$ і $1 \times 10 \text{ мм}^2$. Геометрія зразків задавалася кремнієвими або каптоновими масками попередньо підготовленими за допомогою високоточного ріжучого лазера (див. пункт 2.1.1), що дозволило зберегти високу повторюваність розміру і форми чутливих елементів. Вимірювання проводилися в СІР конфігурації протікання струму із зовнішнім магнітним полем прикладеним паралельно підкладці. Результати даних досліджень підсумовані на рис. 4.13. Із графіків видно, що безпосередньо після нанесення ПМ срібла, величина магнітоопору становила 5-6% для систем з товщинами провідної матриці 5 і 10 нм. У той же час системи з товщинами 15 і 20 нм показували повну відсутність впливу магнітного поля на зразок. Така поведінка ймовірно обумовлена надмірною товщиною ПМ. Це приводить до повного шунтування зразка разом із інтерфейсним спін-залежним розсіюванням на НЧ. Термообробка НЧ NiFe_2O_4 та ПМ Ag приводить до збільшення величини зміни магнітоопору майже в 2 рази для систем із товщинами 5 і 10 нм, а для 15 і 20 нм зразків відзначена поява магнітоопору в межах 4-6%. Це свідчить про збільшення ефективної довжини протікання струму і відповідно зростання кількості розсіюючих взаємодій. Залежності магнітоопору приведені на рис. 4.14 а показують вплив температурної обробки масивів НЧ CoFe_2O_4 та провідної матриці Ag товщиною 15 нм. Без термообробки масиву НЧ і ПМ магнітоопір відсутній оскільки НЧ занадто малі для набуття феромагнітних властивостей за кімнатної температури. Відпал масиву НЧ до 1100К приводить до збільшення числа феромагнітних частинок, і, як наслідок до появи магнітоопору. У результаті подальшої термообробки ПМ формуються масиви спін-вентильних переходів збільшуючи величину МО від 3 до 14%.

Рис. 4.14 б ілюструє зміну величини магнітоопору на лінійній ділянці для масивів НЧ Fe_3O_4 (■), CoFe_2O_4 (▲), NiFe_2O_4 (●) вбудованих у провідну матрицю Ag товщиною 15 нм. Розмірна залежність величини магнітоопору від товщини ПМ для НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 приведена на рис. 4.15. Максимум величиною порядку 23% був зафіксований при вимірюванні магнітоопору у зразку, що мав форму смужки $1 \times 10 \text{ мм}$ і товщину немагнітної ПМ Ag рівну 5 нм.

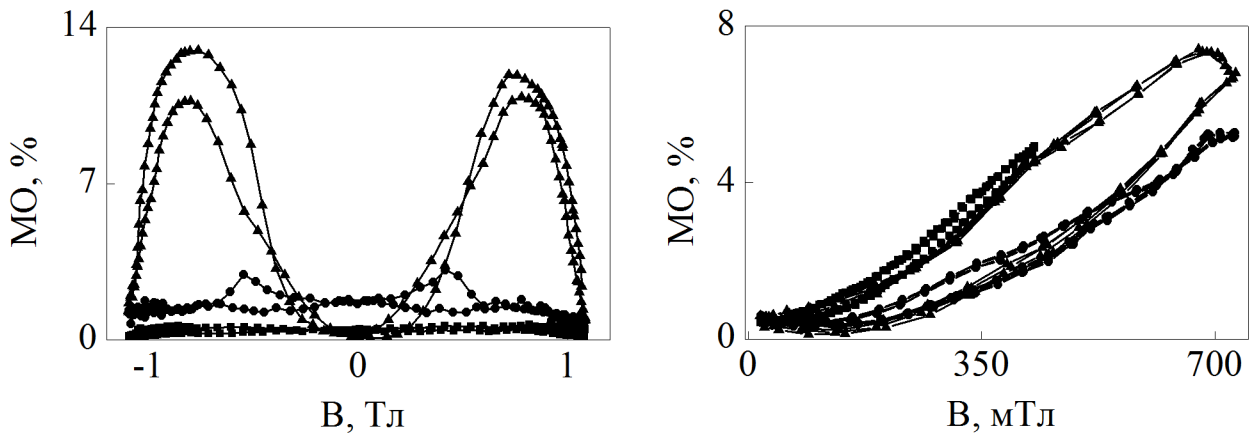


Рис. 4.14. Зміна МО УМНЧ CoFe_2O_4 вбудованих у ПМ Ag товщиною 15 нм (а) без відпалу (1), після відпалу при 1100 К УМНЧ (2), після відпалу при 1100 К УМНЧ і відпалу ПМ при 600 К (3) та лінійна ділянка зміни МО УМНЧ Fe_3O_4 (1), CoFe_2O_4 (2), NiFe_2O_4 (3) вбудованих у ПМ Ag товщиною 15 нм (б)

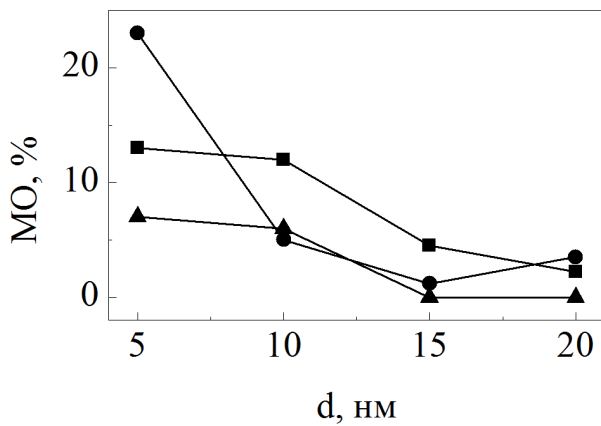


Рис. 4.15. Узагальнений графік залежності МО системи ПМ/ВМНЧ (NiFe_2O_4) 1100 К/П від товщини ПМ Ag без (\blacktriangle), після відпалу при 600 К (\blacksquare) та у випадку прямокутної геометрії зразка із відношенням сторін 1:10 без відпалу ПМ Ag (\bullet)

Такий стрибок пояснюється впливом форм-фактора для таких систем у поєднанні з оптимальним підбором товщини [198], що ймовірно сприяє формуванню більшого числа ефективних нанорозмірних спін-вентелей разом із зменшенням шунтуючих ділянок за рахунок зменшення розмірів зразка по ширині і товщині. За таких умов величина зміни магнітоопору більшою мірою визначається спін-залежним розсіюванням за рахунок підвищення ефективності використання спін-вентильних нано-переходів. Окрім цього для зразків із ГМО відомий феномен покращення розсіювання електронів після формування оксидної оболонки на поверхні магнітного матеріалу [199].

4.1.4 Теоретична модель електрофізичних властивостей масивів НЧ у провідній матриці

Для оцінки внеску розсіювання електронів на магнітних моментах наночастинок заліза у загальну величину електричного опору наноструктурованої плівки було використано феноменологічну модель електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів [215].

Дана теоретична модель передбачає наявність твердого розчину як проміжного матеріалу між магнітними гранулами. У наших дослідженнях формування твердого розчину маловірогідне через майже відсутню розчинність НЧ Fe та ПМ Ag за низьких температур [216]. Після термообробки за температури 1100 К, НЧ збільшуються у розмірах від $r_0=5-7$ нм до $r_0=20-25$ нм. Більш того, провідна матриця срібла наносилась при кімнатній температурі після високотемпературної обробки масиву НЧ ($T_B = 1100$ К), а подальша її термообробка проводилась за температур не вище 600 К. Такий підхід мінімізує процеси дифузії між НЧ та ПМ. Тому замість твердого розчину у розрахунках використовувалась провідна матриця срібла $\rho_{mp} = \rho_{Ag} = \rho_{пм}$. Величина питомого опору срібла залежить від товщини ПМ і складає $\rho_{пм}=7.5 \cdot 10^{-8}$, $6.5 \cdot 10^{-8}$, $6.0 \cdot 10^{-8}$, $5.5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м для товщин ПМ 5, 10, 15 і 20 нм, відповідно. Після відпалу ПМ її ефективна товщина зростає за рахунок формування мережових структур та

становить 40, 50, 60 і 70 нм, а величина питомого опору при таких товщинах складає $\rho_{\text{ПМ}}=4.47 \cdot 10^{-8}$, $3.8 \cdot 10^{-8}$, $3.38 \cdot 10^{-8}$, $2.95 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Величина питомого опору залізних НЧ при ефективній товщині 30 нм складає $\rho_{\text{Fe}} = \rho_z = 4.2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Ефективна товщина була розрахована як товщина паралелепіпеда із стороною рівною $2r_0$ і об'ємом рівним об'єму залізної НЧ після відпалу при 1100К.

Також, у згаданій теоретичній моделі товщина проміжних шарів твердого розчину (у нашому випадку провідної матриці срібла) співрозмірна із висотою магнітних частинок заліза і дорівнює $2r_0$. У наших дослідженнях товщина провідної матриці до термообробки значно менша ніж висота магнітних НЧ. Тому у теоретичну модель було внесено відповідні зміни для врахування малих товщин провідної матриці срібла до проведення її термообробки.

Плівкова система на основі масиву НЧ у провідній матриці моделюється як паралельне з'єднання n трубок струму (рис.4.16 а).

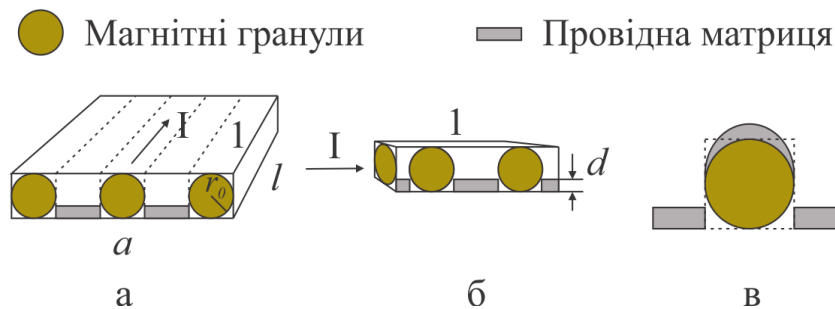


Рис. 4.16. Схематичне зображення УМНЧ в ПМ до проведення термообробки (а), трубки струму (б) та її поперечного перерізу (в). I – сила струму

Число трубок струму визначається як (формула (1) із роботи [215]):

$$n = \frac{a}{2r_0 + \Delta l_{\text{ПМ}}} = \frac{2a}{(2 + \alpha)r_0}, \quad (4.3)$$

де $\alpha = \Delta l_{\text{ПМ}}/r_0$ – ступінь гранулярності зразка;

$\Delta l_{\text{ПМ}}$ – середня довжина проміжків між НЧ у провідній матриці срібла;

r_0 – радіус магнітних гранул заліза;

a – ширина зразка.

Середнє число (концентрація) n^a гранул і фрагментів ПМ на одиницю довжини може бути представлена так (формула (2') із роботи [215]):

$$n^a = \left[r_0 (2 + \alpha) \right]^{-1} \quad (4.4)$$

Опір такої плівки розраховується виходячи із формули для паралельного з'єднання n трубок струму, а саме (формула (4) із роботи [215]):

$$R_{ui}^{-1} = R_{mc1}^{-1} + R_{mc2}^{-1} + \dots + R_{mcn}^{-1} \rightarrow R_{ui} = \frac{R_{mc}}{n} \quad (4.5)$$

У теоретичній моделі [215] опір трубки струму R_{mc} (рис.4.16 б) моделюється як паралельне з'єднання чотирьох бокових і одного центрального стержня (2 і 3 на рис. 2б із роботи [215]). Проте у нашому випадку моделювання відбувалось без урахування бокових стержнів із ПМ. Опором двох нижніх стержнів можна знехтувати через нанесення ПМ срібла методом термічного випарування, що обумовлює тіньовий ефект та унеможлиблює їх формування. Більш того, після попереднього відпалу масиву НЧ за температури 1100 К окрім укрупнення НЧ також дещо змінюється їх форма, а саме зростає площа контакту НЧ з підкладкою. Опором двох верхніх стержнів у трубці струму також можна знехтувати через відсутність прямого електричного контакту із рештою матеріалу ПМ (рис.4.16 в). Враховуючи вищесказане опір трубки струму можна представити так:

$$R_{mc}^{-1} = (R_2 + R_{ПМ})^{-1} \quad (4.6)$$

або

$$R_{mc} = R_2 + R_{ПМ}, \quad (4.7)$$

де R_2 і $R_{ПМ}$ – опір усіх магнітних гранул і фрагментів ПМ, які локалізовані у центральному стержні.

Для розрахунку опору окремої магнітної гранули було використано підхід запропонований у теоретичній моделі (формула (6')) із роботи [215])(рис.4.17).

Опір усіх магнітних гранул локалізованих у трубці струму визначається як:

$$R_2 = \frac{\rho_2}{\pi r_0} n_2^l, \quad (4.8)$$

де n_2^l – середнє число магнітних гранул на довжині l .

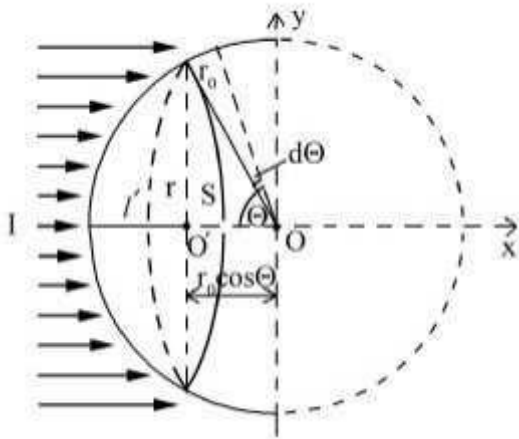


Рис.4.17. До розрахунку електричного опору металевої гранули. r_0 – середній радіус гранули; r – радіус поперечного перерізу S ; θ – полярний кут; l' – висота сферичного сегмента, який опирається на площу $S = \pi R^2$. Із роботи [215]

Для врахування товщини ПМ срібла площу перерізу фрагмента провідної матриці $\Delta l_{ПМ}$ було представлено у вигляді $S = 2r_0 d_{ПМ}$, де $d_{ПМ}$ – товщина нанесеної провідної матриці срібла. Тоді, опір фрагмента ПМ середньої довжини $\Delta l_{ПМ}$ можна розрахувати за формулою:

$$R_{ПМ} = \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 d_{ПМ}} n_{ПМ}^l, \quad (4.9)$$

де $n_{ПМ}^l$ – середнє число фрагментів ПМ срібла на довжині l .

Таким чином, співвідношення для опору трубки струму можна записати так:

$$R_{mc} = \rho_z \frac{n_2^l}{\pi r_0} + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 d_{ПМ}} n_{ПМ}^l \quad (4.10)$$

Оскільки кількість магнітних гранул і фрагментів ПМ рівні між собою, $n_2^l = n_{ПМ}^l = n^a$, то опір трубки струму R_{mc} дорівнює:

$$R_{mc} = \frac{n^a}{r_0} \left(\rho_z \frac{1}{\pi} + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{ПМ}} \right) \quad (4.11)$$

Згідно співвідношення (9) теоретичної моделі [215] опір шару R_{uu} розраховується як:

$$R_{uu} = \frac{R_{mc}}{n} = \frac{R_{mc} \cdot (2 + \alpha) r_0}{n} = \frac{\frac{n^a}{r_0} \cdot \left(\rho_z \frac{1}{\pi} + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{ПМ}} \right) \cdot (2 + \alpha) r_0}{2a} \quad (4.12)$$

Питомий опір плівки можна знайти скориставшись співвідношенням:

$$\begin{aligned} \rho = R_n \frac{S}{l} = R_n \frac{ad}{l} &= \frac{ad}{l} \cdot \frac{\frac{n^a}{r_0} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\pi} + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{ПМ}} \right) \cdot (2 + \alpha) r_0}{2a} = \\ &= \frac{\left(\frac{\rho_z}{\pi} + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{ПМ}} \right) \cdot d_{ПМ}}{2lr_0}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Для зразків без термообробки ПМ для визначення площі перерізу плівки у якості її товщини d використовувалось значення товщини нанесеної ПМ $d_{ПМ}$. Результати розрахунку величини питомого опору плівкової системи із використанням співвідношення (4.13) для товщин ПМ срібла рівних 5, 10, 15 та 20 нм узагальнено у таблиці 4.3. Питомий опір при експериментальному вимірюванні як до так і після температурної обробки розраховувався за формулою 4.14:

$$\rho = \frac{RS}{l}, \quad (4.14)$$

де R – експериментально виміряний опір зразка;

S – площа перерізу плівки;

l – відстань між вимірювальними контактами.

Термообробка провідної матриці приводить до покращення електричного контакту між НЧ та ПМ. Аналіз АСМ зображень (рис.4.11) вказує на формування мережових структур із ПМ після проведення термообробки за температури 600 К. Фрагменти таких мереж можуть з'єднуватись одне з одним через НЧ, як показано на рис.4.18.

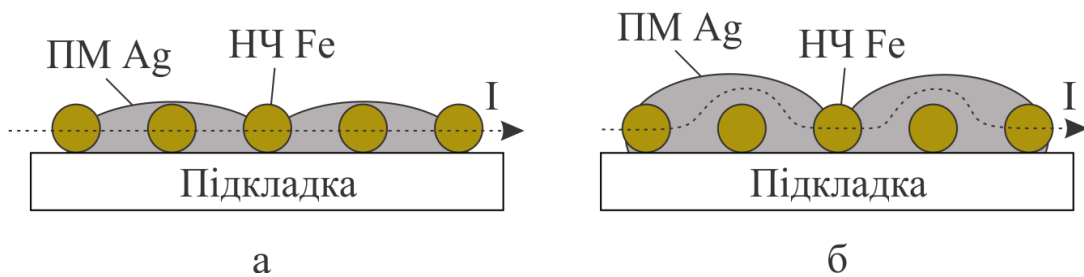


Рис.4.18. Схематичне зображення фрагментів УМНЧ в ПМ з малою (а) та великою (б) товщинами ПМ після термообробки

Товщина фрагментів таких мереж обумовлена товщиною попередньо нанесеної ПМ. При малих товщинах нанесеної ПМ (рис.4.18 а) матеріалу ще недостатньо для повного занурення НЧ у ПМ після її термообробки. Тому довжина фрагмента мережі ПМ $\Delta l_{\text{ПМ}}$ дорівнює відстані між НЧ. При більших товщинах (рис.4.18 б) після термообробки ПМ утворюється надлишок матеріалу ПМ, що може шунтувати магнітні гранули оскільки їх питомий опір значно нижчий ніж питомий опір ПМ. У даному випадку внесок у величину електричного опору визначається розсіюванням електронів на НЧ, що поєднують фрагменти мереж ПМ. Враховуючи цей факт при теоретичних розрахунках величини питомого опору плівки після термообробки ПМ, довжина фрагмента

ПМ $\Delta l_{\text{ПМ}}$ визначалась середньою довжиною сформованих фрагментів мереж ПМ. Так, для ПМ із початковою товщиною 5, 10, 15 і 20 нм ця величина дорівнює 40 нм, 90 нм, 300 нм та 400 нм, відповідно. Як і до термообробки ПМ, опір такого шару моделюється як паралельне з'єднання трубок струму. Опір окремої трубки струму можна представити як послідовне з'єднання фрагментів мереж ПМ і магнітних гранул, що чередуються одне за одним.

$$R_{mc} = R_z + R_{\text{ПМ}}, \quad (4.15)$$

де R_z і $R_{\text{ПМ}}$ – опір усіх магнітних гранул і фрагментів ПМ, які локалізовані у трубці струму.

Відмінність полягає у необхідності враховувати надлишковий шар матеріалу ПМ, сформований у фрагментах мереж після проведення її термообробки. Для цього опір кожного окремого фрагмента мережі ПМ R_f моделюється як паралельне з'єднання трубки струму товщиною $2r_0$ і верхнього надлишкового шару ПМ із товщиною $d_{\text{нш}}$. В обох випадках довжина складає $\Delta l_{\text{ПМ}}$, а відстань між магнітними гранулами $\Delta l_{\text{ГЧ}}$. Опір усіх магнітних гранул на довжині l розраховується за формулою:

$$R_z = \frac{\rho_z}{\pi r_0} n_z^l \quad (4.16)$$

Опір усіх фрагментів мереж ПМ на довжині l можна записати як:

$$R_{\text{ПМ}} = R_f n_{\text{ПМ}}^l, \quad (4.17)$$

де R_f – опір фрагмента мережі ПМ який може складатись із однієї або декількох магнітних гранул повністю вбудованих до провідної матриці та надлишкового шару із матеріалу ПМ. Тоді опір такого фрагмента дорівнює:

$$R_f^{-1} = (R'_2 + R'_{ПМ})^{-1} + R_{ни}^{-1} \quad (4.18)$$

або

$$R_f = \frac{R_{ни} (R'_2 + R'_{ПМ})}{R_{ни} + R'_2 + R'_{ПМ}}, \quad (4.19)$$

де R'_2 – опір усіх магнітних гранул у фрагменті мережі;

$R'_{ПМ}$ – опір усіх фрагментів ПМ (проміжків між магнітними гранулами) в окремому фрагменті мережі ПМ;

$R_{ни}$ – опір шару надлишкового матеріалу ПМ сформованого після її термообробки.

Опори R'_2 , $R'_{ПМ}$ та $R_{ни}$ можна розрахувати за наступними співвідношеннями:

$$R'_2 = \frac{\rho_2}{\pi r_0} n_f^l, \quad (4.20)$$

$$R'_{ПМ} = \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{NP} \rho_2}{\pi r_0^2} n_f^l, \quad (4.21)$$

$$R_{ни} = \rho_{ПМ} \cdot \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 \cdot d_{ни}}, \quad (4.22)$$

де $n_f^l = \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 + \Delta l_{HЧ}}$ – кількість магнітних гранул або фрагментів ПМ, що припадають на окремий фрагмент мережі ПМ;

$\Delta l_{HЧ}$ - відстань між наночастинками;

$d_{ни}$ – товщина надлишкового шару ПМ.

Тоді співвідношення для опору фрагмента мережі можна записати як:

$$\begin{aligned}
 R_f &= \frac{R_{нш} (R'_2 + R'_{ПМ})}{R_{нш} + R'_2 + R'_{ПМ}} = \frac{\rho_{ПМ} \cdot \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 \cdot d_{нш}} \cdot \left(\frac{\rho_2}{\pi r_0} n_f^l + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{\pi r_0^2} n_f^l \right)}{\rho_{ПМ} \cdot \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 \cdot d_{нш}} + \frac{\rho_2}{\pi r_0} n_f^l + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{\pi r_0^2} n_f^l} = \\
 &= \frac{\rho_{ПМ} \cdot \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 \cdot d_{нш}} \cdot \frac{n_f^l}{\pi r_0} \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{\rho_{ПМ} \cdot \frac{\Delta l_{ПМ}}{2r_0 \cdot d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi r_0} \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)} = \\
 &= \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)}.
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Враховуючи співвідношення (7) формула для розрахунку опору трубки струму приймає наступний вигляд:

$$\begin{aligned}
 R_{мс} &= R_2 + R_{ПМ} = \\
 &= \frac{\rho_2}{\pi r_0} n_f^l + \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)} \cdot n_{ПМ}^l = \\
 &= n^a \cdot \left(\frac{\rho_2}{\pi r_0} + \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_2 + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)} \right),
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Тоді величина опору шару після термообробки ПМ розраховується за формулою:

$$R_{ш} = \frac{R_{mc}}{n} = \left(\frac{\rho_z + \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)}}{\pi r_0} \right) \cdot 2a^{-1} \quad (4.25)$$

Нарешті, величина питомого опору шару дорівнює:

$$\begin{aligned} \rho &= R_{ш} \frac{S}{l} = R_{ш} \frac{ad}{l} = \\ &= \left(\frac{\rho_z + \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)}}{\pi r_0} \right) \cdot 2a^{-1} \cdot \frac{ad}{l} = \\ &= d \cdot \left(\frac{\rho_z + \frac{\rho_{ПМ} \cdot \Delta l_{ПМ} \cdot n_f^l \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right)}{2d_{нш} \pi r_0 \cdot \left(\rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{ПМ}}{2d_{нш}} + \frac{n_f^l}{\pi} \cdot \left(\rho_z + \rho_{ПМ} \frac{\Delta l_{НЧ}}{r_0} \right) \right)}}{\pi r_0} \right) \cdot 2l^{-1}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

При експериментальних розрахунках величини питомого опору після термообробки ПМ загальна товщина d шару визначалась експериментально методом АСМ і для початкових товщин нанесеної ПМ 5, 10, 15 і 20 нм складала 50, 60, 70 і 80 нм, відповідно. Розрахункові значення, що були отримані за співвідношенням (4.26) узгоджуються (до $\pm 40\%$) з експериментально отриманими значеннями величини питомого опору зразків УМНЧ в ПМ після проведення термообробки (таблиця 4.3).

Температурна обробка ПМ приводить до збільшення площі меж поділу між НЧ та ПМ, підвищуючи вірогідність розсіювання електронів. З цієї причини величина експериментально вимірюваного електричного опору шару після термообробки вище ніж до її проведення.

**Результати теоретичного розрахунку та експериментальні значення
величини питомого опору плівки до та після термообробки ПМ**

Товщина ПМ, нм	Без термообробки		Після термообробки	
	$\rho_{роз} \cdot 10^{-6}$, Ом·м	$\rho_{експ} \cdot 10^{-6}$, Ом·м	$\rho_{роз} \cdot 10^{-6}$, Ом·м	$\rho_{експ} \cdot 10^{-6}$, Ом·м
5	6,1	7,4	7,5	0,1
10	5,7	7,7	0,1	0,1
15	5,6	4,0	0,3	0,3
20	5,4	1,8	0,4	3,4

Експериментально виміряні значення величини питомого опору вказують на його зниження при товщині ПМ срібла порядку 20 нм у випадку термооброблених зразків та при товщинах більше 15 нм без проведення термообробки. У першому випадку це пов'язано із шунтуванням межей поділу ПМ/НЧ через надмірну товщину фрагментів мереж ПМ срібла. У другому випадку при збільшенні товщини ПМ виникає електричний контакт між ПМ та шаром матеріалу ПМ із поверхні НЧ, що також приводить до шунтування магнітних НЧ.

Підсумовуючи проведені розрахунки можна зробити висновок, що після термообробки ПМ і формування мережевих структур, зростає внесок розсіювання електронів на магнітних моментах залізних НЧ, що в цілому підвищує питомий електричний опір наноструктурованої системи. Оскільки теоретичні та експериментальні дані суттєво не відрізняються, можна стверджувати, що теоретична модель підібрана вірно як до так і після проведення термообробки ПМ.

4.1.5 Магніторезистивні властивості приладових систем на основі мультишарового графену та магнітних наночастинок

Останніми роками інтерес до впровадження графену у приладову базу електроніки лише зростає. Все більш популярним стає виготовлення прозорих

гнучких елементів електроніки на основі цього матеріалу [200]. Тому виходячи із такої тенденції розвитку нами досліджувалась можливість використання МШГ у якості провідної матриці чутливих елементів спітронних приладів [201]. За мету даного дослідження було поставлено експериментально прослідкувати можливість виникнення спін-залежного розсіювання електронів на межах поділу між НЧ та МШГ. Для досліджень було сформовано структуру типу МШГ/НЧ/МШГ із використанням почергового осадження плівок МШГ та магнітних НЧ Fe_3O_4 методом Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу, відповідно. Технологічні особливості даних методик розглянуті більш детально у пунктах 2.1.2 та 2.1.4. Магніторезистивні властивості досліджувались у СІР конфігурації протікання струму із FIP геометрією прикладання зовнішнього магнітного поля. Із отриманих графіків зміни величини магнітоопору для НЧ Fe_3O_4 вбудованих у провідну матрицю МШГ (рис. 4.19 б) можна бачити, що після відпалу при 1100 К крива набуває характеру притаманного системам із спін-залежним розсіюванням електронів. Це підтверджує той факт, що НЧ після відпалу переходять у феромагнітний стан за рахунок збільшення своїх розмірів під дією температури. Важливою умовою отримання спін залежного розсіювання у структурах типу НЧ/МШГ є характер розподілу НЧ у провідній матриці. Методика спін-коатингу дозволяє отримувати шари НЧ на поверхні МШГ.

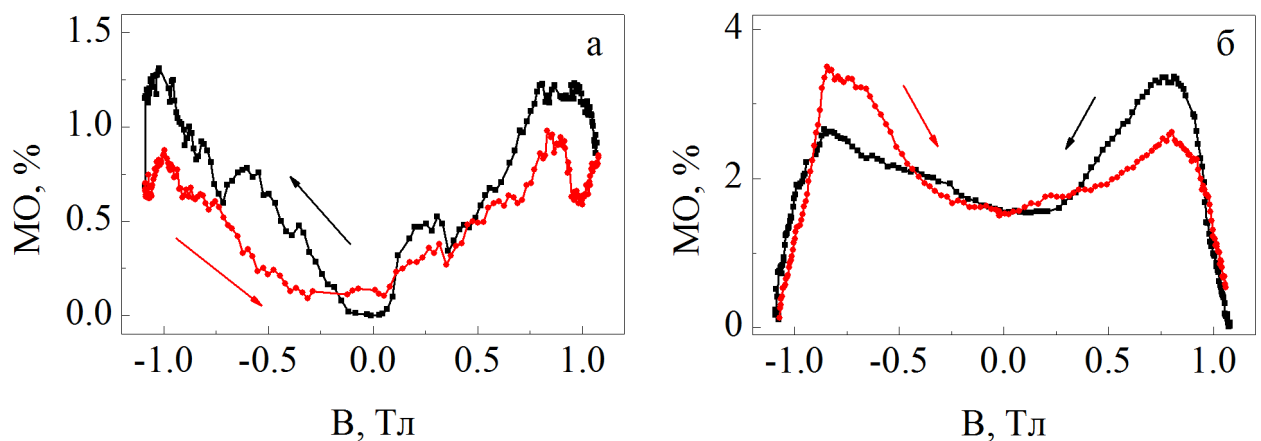


Рис. 4.19. Зміна величини магнітоопору упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 вбудованих у провідну матрицю нанорозмірного МШГ та відпалених за температур 600 К (а) і 1100 К (б)

Проте, як показали наші дослідження, у такому випадку зміна величини магнітоопору не спостерігалась. Відсутність зміни магнітоопору притаманна також НЧ Fe_3O_4 відпаленим при 1100 К. Таку поведінку можна пов'язати із можливим ефектом шунтування НЧ Fe_3O_4 шаром МШГ, який має значно вищі значення провідності у порівнянні із оксидними НЧ, а також залізними частинками в оксидній оболонці сформованих у результаті відпалу при 1100 К. Іншими словами у таких структурах електричний струм протікає лише через шар МШГ. Додавання ще одного шару МШГ на поверхню структури НЧ/МШГ/П кардинально змінює характер магніторезистивних залежностей таким чином, що незначна зміна величини магнітоопору присутня навіть у структурах де масиви НЧ не проходили високотемпературну обробку.

Для відпалених за температури 1100 К масивів НЧ можна припустити формування аналогів структур приведених у пункті 4.1.3. У даному випадку такі системи складаються із функціональних спін-вентилів шаруватої структури, на відміну від подібних сформованих структур де магнітні частинки вбудовані до ПМ Ag. У порівнянні із ними величина магнітоопору має дещо менше значення через меншу кількість межей поділу ФМ/НМ матеріалів. Для таких структур підвищення величини магнітоопору можливе шляхом використання мультишарових структур де кількість межей поділу ФМ/НМ матеріалів безумовно зростає. Можна помітити також, що характер кривої є подібним до характеру кривої зміни магнітоопору для випадку ПМ Ag, що обумовлено впливом магнітної складової на поведінку досліджуваних структур, у даному випадку феромагнітних частинок заліза в оксидній оболонці. При збільшенні розмірів частинок Fe величина коерцитивної сили зростає призводячи до збільшення значення величини магнітного поля необхідного для їх перемагнічення. Оскільки, як можна бачити із рисунків приведених у пункті 4.1.1, феромагнітні частинки після відпалу мають досить широкий розподіл за розмірами, це безумовно приводить до широкого розподілу значень необхідних для перемагнічення частинок. Внаслідок цього при зміні полярності та продовженні підвищення величини магнітного поля, величина магнітоопору має

несиметричний характер, оскільки частинки перемагнічуються при різних значеннях магнітного поля та мають деяке залишкове намагнічення. Після повного перемагнічення усіх частинок при 0,8 Т опір різко знижується, що говорить про однонаправленість всіх доменів у напрямку зовнішнього прикладеного МП.

4.1.6 Вплив температурної обробки на магнітооптичні властивості упорядкованих масивів наночастинок

Досліджувані масиви магнітних НЧ Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 характеризуються середнім діаметром порядку 10 нм. За таких розмірів та при кімнатній температурі вони проявляють суперпарамагнітні властивості. Внаслідок цього при дослідженні магнітооптичних властивостей у сформованих масивах НЧ без термообробки спостерігалась відсутність МОКЕ сигналу. Подібна поведінка зберігається також при подальшій термообробці масивів НЧ при 600 та 900 К. Отримані результати добре корелюють із проведеними дослідженнями термообробки масивів НЧ де їх середні розміри майже не змінні при відпалі до зазначених температур. Суттєва зміна характеру кривої гістерезису МОКЕ спостерігається у результаті укрупнення НЧ після термообробки при 1100 К. Така поведінка також добре корелює із проведеними структурними дослідженнями, які вказують на формування магнітних частинок із підвищеним вмістом магнітної компоненти в оксидній оболонці (див. пункт 4.1.1).

На рис. 4.20 приведені криві гістерезису отримані методом МОКЕ для невідпалених та відпалених при 1100 К масивів НЧ Fe_3O_4 (а), CoFe_2O_4 (б) та NiFe_2O_4 (в). Із приведеного на рис. 4.20 є порівняння можна зробити висновок про утворення висококоерцитивних шарів у випадку використання двокомпонентних магнітних НЧ CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 із величиною коерцитивної сили 100 мТ та 80 мТ, відповідно. З іншого боку, однокомпонентні НЧ Fe_3O_4 мають помітно нижче значення коерцитивної сили порядку 10 мТ. Крива петлі гістерезису для НЧ NiFe_2O_4 після відпалу при 1100 К має несиметричний характер.

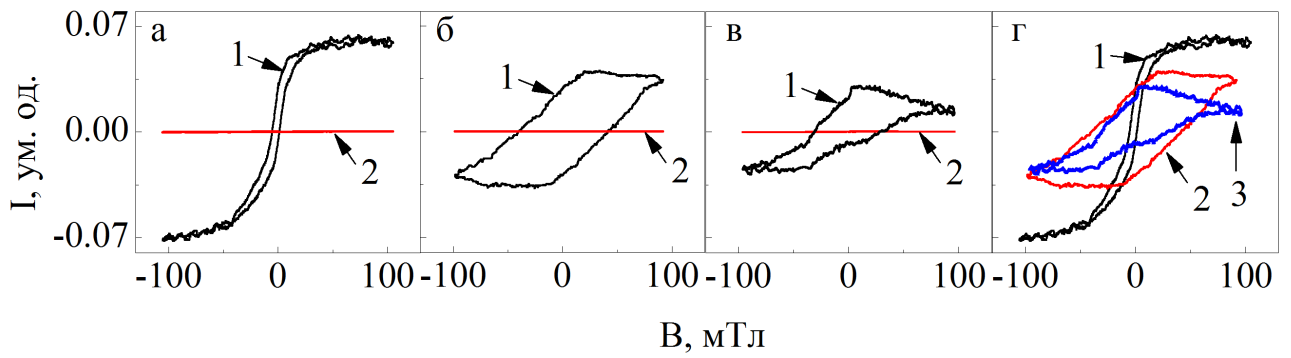


Рис. 4.20. МОКЕ для масивів НЧ Fe_3O_4 (а), CoFe_2O_4 (б) та NiFe_2O_4 (в) до (2) та після (1) термообробки при 1100 К. Узагальнені залежності для упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 (1), CoFe_2O_4 (2) та NiFe_2O_4 (3) після відпалу при 1100 К (г)

Це підтверджує утворення частинок із різними фазами та більш вираженою анізотропією форми. Слід зазначити, що НЧ цього типу перед проведенням термообробки мали більш широкий розподіл за розмірами та більш виражену анізотропію форми. У свою чергу НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 характеризуються більш вузьким розподілом за розмірами та переважно сферичною формою (див. пункт 4.1.1). Цим типам НЧ притаманні симетричні криві гістерезису. Більш того, значно вищі значення коерцитивної сили після відпалу при 1100 К для двокомпонентних НЧ CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 на відміну від Fe_3O_4 є наслідком утворення деякого відсотку частинок сплавів із підвищеними значеннями величини коерцитивної сили.

4.2 Електрофізичні властивості наноструктурованих систем на основі наночастинок оксидів Fe і нанорозмірного графену

4.2.1 Зміна електричного опору масивів наночастинок та шарів із нанорозмірного графену у процесі температурної обробки

Незалежно від методу формування, для ефективного проведення подальших досліджень упорядкованих масивів НЧ із їх поверхні необхідно видаляти ПАВ. Даний етап вважається вкрай важливим при проведенні досліджень пов'язаних із процесами протікання струму у упорядкованих масивах НЧ оскільки такі ПАВ зазвичай мають високий електричний опір, що на декілька порядків перевищує опір самих НЧ. Оскільки у наших дослідженнях УМНЧ піддавались термообробці до 1100 К необхідно мати уявлення про характер зміни величини електричного опору, а відповідно і характер протікання електричного струму у таких системах. На рис. 4.21 а представлено характер зміни величини електричного опору під час проведення термообробки у вакуумі 10^{-6} Па. Методика проведення експерименту описана більш детально у підрозд. 2.5. Як можна бачити із графіку, безпосередньо після нанесення масивів НЧ на підкладку їх електричний опір складає порядку 4 МОм. Причому величина шуму має помітну величину, що ускладнює використання таких систем у якості чутливих

елементів датчиків або елементів електроніки [202]. У наших дослідженнях, відпал при 570 К дещо знижує величину електричного опору, проте суттєво не змінює його поведінку зберігаючи високий рівень шуму. Із продовженням підвищення температури вже при 670 К спостерігалось різке зниження величини електричного опору із 4 до 2 МОм разом із суттєвим зниженням шуму. Слід зазначити, що вже після 3 хв. відпалу при 670 К електричний опір насичується на величині 2 МОм. Такий результат свідчить про колективне різке випарування ПАВ. Подальший відпал при 1100 К також характеризується різким спадом електричного опору до величини насичення порядку 600 Ом. Це пов'язано із фазовими перетвореннями та збільшенням розмірів НЧ, що переходять до більш металічного стану за таких температур. Проте, при зниженні температури до 300 К величина електричного опору дещо збільшується. Повторний цикл нагрівання-охолодження показує характер температурної залежності притаманний напівпровідникам (рис. 4.21 б). У порівнянні із магнітними НЧ виготовлення нанорозмірного МШГ не передбачає використання ПАВ. Проте, через тенденцію фрагментів МШГ до агломерації цей процес потребує використання спеціальних розчинників для мінімізації цього ефекту (більш детально процес отримання МШГ приведено у пункті 2.1.2). У деякій мірі такі розчинники можна порівнювати із ПАВ оскільки вони безумовно присутні на поверхні фрагментів МШГ після осадження шару на підкладку. Але більш правильно називати їх адсорбентами або іноридними поверхневими забрудненнями. Цілком очевидно, що такі адсорбенти із електричної точки зору ізолюють окремі фрагменти МШГ ускладнюючи протікання електричного струму. Тому, сформовані на підкладках шари МШГ мають високі величини опору та шуму, як і у випадку із УМНЧ.

Виходячи із результатів наших досліджень, термообробка таких плівок після їх переносу на підкладку є найефективнішим методом очистки та підготовки поверхні для подальшого використання. На рис. 4.22 а приведено графік зміни величини електричного опору у часі при поступовому підвищенні температури для плівок МШГ на підкладках із кварцового скла (SiO_2).

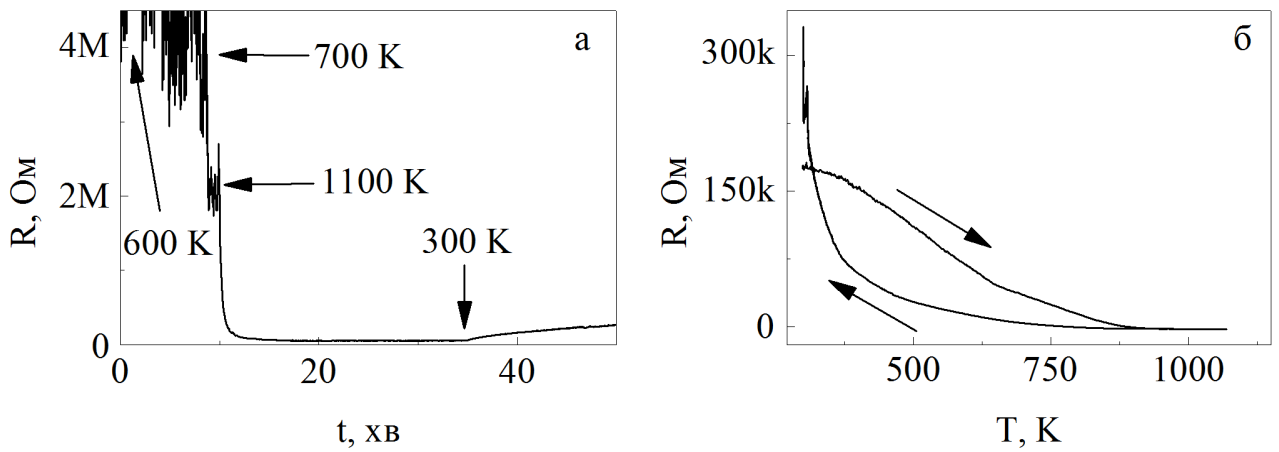


Рис. 4.21. Зміна величини електричного опору упорядкованих масивів НЧ CoFe_2O_4 під час їх високотемпературної обробки у вакуумі (а) та після першого відпалу (б)

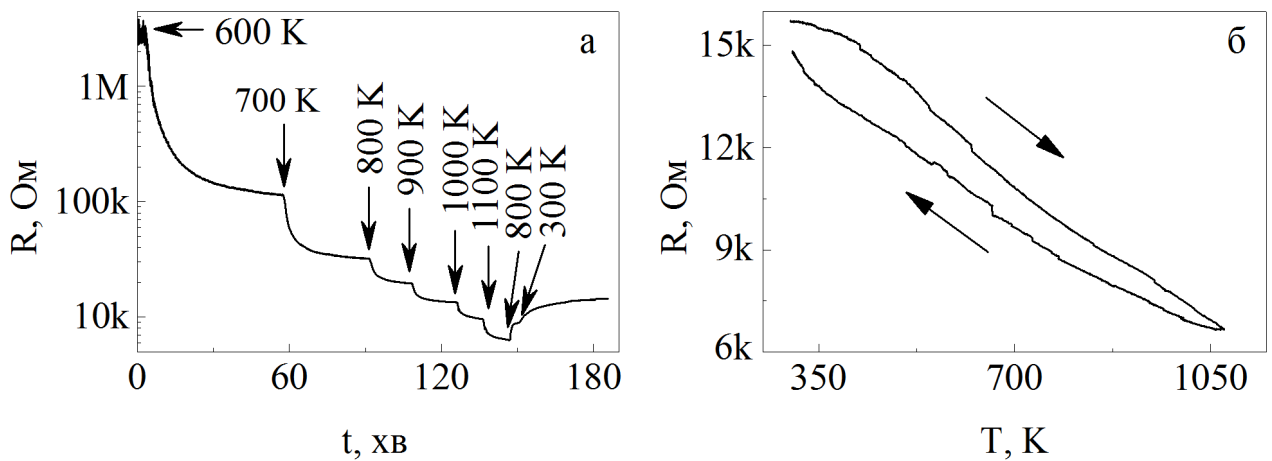


Рис. 4.22. Зміна величини електричного опору шарів МШГ під час їх високотемпературного очищення у вакуумі (а) та після першого відпалу (б)

Підтвердженням видалення адсорбентів є той факт, що величина електричного опору знижується стрибкоподібно та не повертається до свого початкового значення при охолодженні. Проте, після термообробки при більш високих температурах величина електричного опору виходить на певне значення насичення. Такий характер пояснюється тим, що за низьких температур із поверхні фрагментів МШГ видаляються вода та органічні забрудники (у нашому випадку залишки розчину НМП). Приблизно за температури 1000 К відбувається видалення оксидних груп, що приводить до зміни електричних властивостей фрагментів МШГ. Так, якщо до термообробки сформований шар МШГ має більш діелектричні властивості, то після температурної обробки він вже проявляє напівпровідникові властивості (графен – напівпровідник р-типу) [203](див. рис. 4.22 б). Така особливість лише підтверджує ефективність проведеної температурної обробки. Проте, необхідність використання високих температур у технологічному процесі виготовлення датчиків накладає деякі обмеження на формування омичних контактів, де використання високих температур неприпустиме. Саме через це у наших дослідженнях омичні срібні електричні контакти наносились після формування структур на основі шарів МШГ. Слід зазначити, що на відміну від масивів НЧ, використання ультрафіолетового випромінювання для видалення адсорбентів із поверхні МШГ у данному випадку неприпустиме. Це пов'язано із тим, що озон утворений у результаті реакції ультрафіолетового випромінювання та кисню реагує із фрагментами МШГ утворюючи оксидні групи на їх поверхні. Ця властивість змінює тим самим подальшу поведінку наноприладових структур на основі шарів МШГ. На рис. 4.23 приведено графік зміни величини електричного опору шару МШГ відпаленого при 1100 К під час ультрафіолетового опромінення.

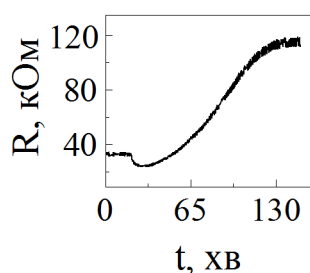


Рис. 4.23. Зміна величини електричного опору шарів МШГ під дією ультрафіолетового випромінювання із довжиною хвилі $\lambda=254$ нм

На початку опромінення величина електричного опору дещо знижується, що свідчить про видалення залишкових забруднень. Це також гарний доказ того, що шари на основі фрагментів МШГ мають високу здатність до адсорбції, оскільки вимірювання проводились лише через декілька годин після попередньої термообробки при 1100 К. Приблизно через 15 хв. опромінення усі забруднення залишають поверхню фрагментів МШГ, а утворений УФ випромінюванням озон вступає у прямий контакт із нею.

Висока хімічна активність озону дозволяє вступати у реакцію із атомами карбону утворюючи оксидні групи (C-O) на поверхні фрагментів МШГ. Такі зв'язки зазвичай утворюються на дефектах 2D структури графену через те, що енергії молекул Озону недостатньо для руйнування зв'язку C=C, що має значно вищу енергію. Як наслідок, величина електричного опору починає зростати і виходить на насичення приблизно через 2 години сигналізуючи про утворення C-O зв'язків на усіх дефектних ділянках шару МШГ.

4.2.2 Оцінка чутливості наноструктурованих систем до газу NO₂ при різних робочих температурах

Високотемпературний відпал шарів МШГ приводить до суттєвого покращення їх електричних показників, а саме зниження шуму майже на 90% разом із стабілізацією електричного опору на рівні, що на декілька порядків нижче початкового значення (див. пункт 4.2.2). Враховуючи таку колосальну відмінність було б доцільно прослідкувати вплив такої високотемпературної обробки на властивості газової чутливості у таких шарах. У наших дослідженнях вимірювання газової чутливості проводились за методикою описаною у пункті 2.2.3. Результати вимірювань зразків на основі МШГ до та після термообробки при 600 та 1100 К наведені на рис. 4.24 а. Із графіків можна зробити висновок про можливість фіксування присутності газу NO₂ навіть без відпалу досліджуваних структур, проте рівень шуму не дозволяє використовувати подібні шари у якості реальних датчиків газу NO₂. Окрім покращення відношення

сигналу до шуму та зниження величини електричного опору при збільшенні температури відпалу також спостерігається незначне падіння чутливості до газу NO_2 . Це може свідчити про часткове заліковування дефектів у площині фрагментів МШГ. Оскільки у наших експериментах величина падіння чутливості до газу NO_2 після проведення термообробки зазвичай складала величину не більше 2%, то для проведення подальших експериментальних досліджень температуру відпалу рівну 1100 К було обрано як оптимальну через найменше значення відношення сигналу до шуму.

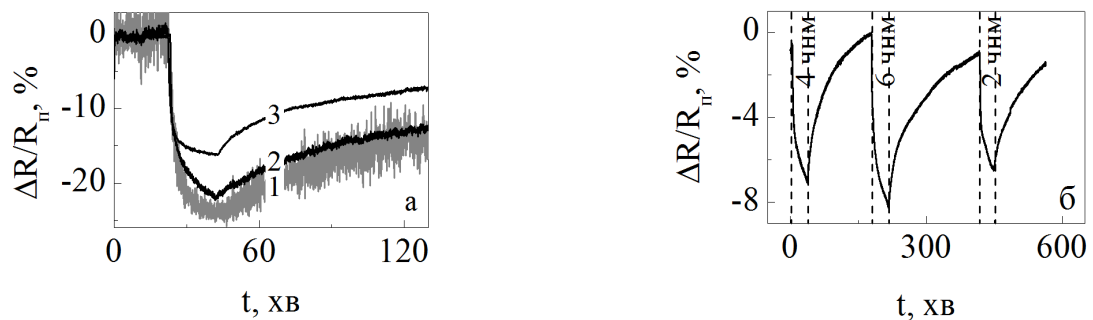


Рис. 4.24. Зміна величини електричного опору при детектуванні газу NO_2 для шару МШГ без (1) та після термообробки при 600 К (2) та 1100 К (3) (а), чутливість при концентраціях газу NO_2 рівних 2, 4 та 6 чнм (б)

Величина зміни електричного опору шарів МШГ при взаємодії із NO_2 газом залежить також від концентрації останнього в атмосфері кисню [204]. На рис. 4.24 б приведені графіки із результатами вимірювання газової чутливості при різних концентраціях, а саме 2, 4 та 6 чнм. Із збільшенням концентрації газу NO_2 величина зміни електричного опору дещо збільшується. Досліджувані шари із фрагментів МШГ показують досить високу чутливість разом із стрімким падінням електричного опору вже через 20 с після напуску газу NO_2 . Взаємодія чутливих елементів із NO_2 газом тривала протягом 30 хв. незалежно від величини концентрації. Відносно висока величина часу відновлення, вірогідно, обумовлена адсорбцією молекул газу NO_2 поміж фрагментами МШГ. Більш того, процес відновлення необхідно проводити у потоці сухого повітря для забезпечення ефективного видалення молекул газу NO_2 та запобігання їх повторного осадження на поверхні чутливого елементу.

Цікавим із точки зору підвищення чутливості вважають декорування шарів МШГ металевими НЧ. Слід зазначити, що вже існують аналоги чутливих елементів на основі лише металевих оксидних НЧ [205, 206], проте як уже було зазначено вище, такі прилади потребують проведення температурної чистки для відновлення властивостей чутливості до газу.

У наших дослідженнях підвищення чутливості шарів на основі нанорозмірного МШГ досягалось шляхом їх декорування оксидними НЧ NiFe_2O_4 та Fe_3O_4 із використанням методики спін-коатингу. Такий підхід обумовлений гідрофобними властивостями шарів МШГ, що приводить до руйнування масиву НЧ і, як наслідок, лише локального заповнення поверхні. Більш того, перевагами використання методики спін-коатингу для формування масивів НЧ можна вважати можливість контролю густини заповнення поверхні (див. пункт 3.1.1). Таким чином, для досліджень впливу ефекту декорування шарів МШГ було сформовано зразки із високою та низькою щільністю НЧ. Більш детальна інформація про формування шарів НЧ методом спін коатингу приведена у пунктах 2.1.4 та 3.1.1.

Перевагою датчиків на основі шарів МШГ є можливість роботи при кімнатній температурі у порівнянні із більшістю аналогів де необхідною умовою відновлення є нагрів до значних температур, а у деяких випадках чутливий елемент має робочі температури вище 500 К. Дослідження чутливості до газу NO_2 та особливості відновлення чутливих елементів проводились як при кімнатній так і за температур 370, 420, 470 та 570 К (рис. 4.25).

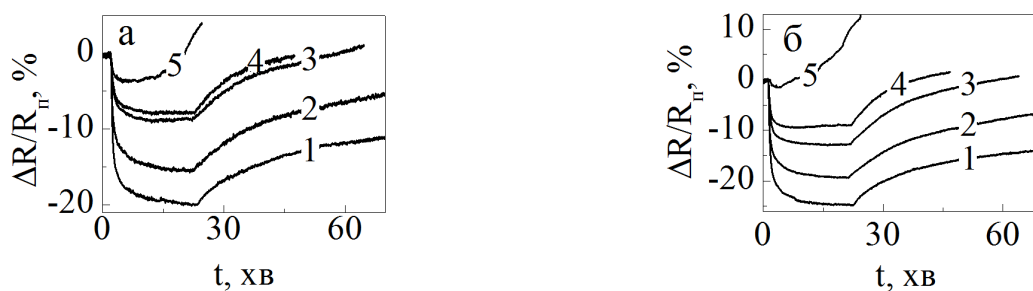


Рис. 4.25. Зміна величини електричного опору шару МШГ (а) та комбінованих шарів МШГ/НЧ (б) при взаємодії із газом NO_2 при робочих температурах 300 (1), 370 (2), 420 (3), 470 (4) та 570 К (5)

Обидвом зразкам при підвищенні робочої температури притаманне суттєве зменшення часу відновлення. Проте, у даному випадку чутливість знижується майже вдвічі. Такий характер залежностей обумовлений шаром сформованим із фрагментів МШГ, що лежить в основі чутливого елемента.

Окрім цього було проаналізовано час для ефективного відновлення комбінованих чутливих елементів. Перший контакт шару на основі фрагментів МШГ із газом NO_2 приводить до більш значних змін величини електричного опору у порівнянні із наступними циклами детектування. У наших експериментах ця різниця зазвичай складала порядку 50%. Слід зазначити, що при більш тривалому періоді стабілізації (1-2 дні), початкова чутливість до газу NO_2 відновлюється до початкового значення. Такий характер пояснюється тим, що малі розміри фрагментів МШГ обумовлюють високу концентрацію крайових дефектів. Останні мають властивість утворювати високоенергетичні зв'язки із молекулами газу NO_2 . Тому видалення молекул газу із поверхні чутливого елемента, і як наслідок його відновлення, займає довгий період. На рис. 4.26 приведені цикли детектування газу NO_2 після відновлення чутливих елементів протягом 10 хв., 25 хв., 5 год та 1 дня.

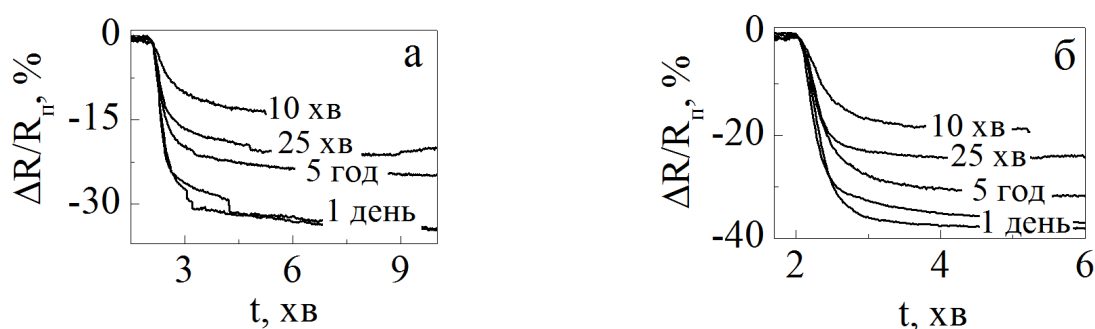


Рис. 4.26. Зміна величини електричного опору шару МШГ (а) та комбінованих шарів МШГ/НЧ (б) при взаємодії із NO_2 газом при робочій температурі 300 К та часі стабілізації 10 хв., 25 хв., 5 год., 1 день

Дослідження показали, що період відновлення сильно впливає на величину чутливості при проведенні наступного вимірювання. Так, при детектуванні газу NO_2 із періодом відновлення 10 хв, величина зміни електричного опору майже

втричі нижча ніж при проведенні вимірювань із періодом 1 день. У наших експериментах насичення чутливості шарів МШГ до газу NO_2 спостерігалось після відновлення протягом 1 дня та складало величину порядку 31 та 38 % для шарів МШГ без та з декоруванням НЧ NiFe_2O_4 , відповідно.

4.2.3 Аналіз чутливості до газу NO_2 у залежності від геометричних розмірів фрагментів графену та ефекту їх декорування наночастинками феритів

Ефективність використання шарів МШГ у якості чутливих елементів датчиків газу NO_2 сильно залежить від їх розмірів та досконалості 2D структури. В ідеальному випадку атоми карбону утворюють міцні sp_2 зв'язки, і через це мають меншу хімічну активність до адсорбентів (газів). Як наслідок, зруйнувати такий зв'язок можуть лише молекули газів або сильних оксидантів із більш високою хімічною активністю. Як правило, контакт із такими молекулами приводить до утворення безвідновлюваних дефектів у площині фрагментів МШГ. Описана властивість лежить в основі утворення ОГ, що також широко використовується при вирішенні ряду науково-технічних задач.

На відміну від багатьох використань у електроніці, де науковці прагнуть досягти якомога більшої досконалості структури, використання графену для чутливих газових елементів потребує формування якомога більш дефектного графену. Вкрай важливу роль відіграють як структурні так і крайові дефекти. На даний момент існує велике різноманіття методів для отримання графену із високою концентрацією дефектів від хімічного окислення до іонного бомбардування [207].

У наших дослідженнях для вирішення цієї задачі використовувалась ультразвукова обробка порошку графіту у спеціальних розчинах. Більш детально дана методика описана у пункті 2.1.2. У результаті наших досліджень було встановлено, що домінуючу роль при збільшенні чутливості графену до газів відіграють саме дефекти, переважна частина яких мала крайову природу. Такий

висновок було зроблено на основі дослідження МШГ, що відрізнялись одне від одного лише розмірами фрагментів. Рис. 4.27 б ілюструє графіки зміни величини електричного опору при детектуванні газу NO_2 для шарів на основі фрагментів МШГ різного розміру при робочих температурах 300, 370, 420 та 470 К. Із графіків видно, що шар сформований із розчину великих фрагментів МШГ має значно нижчу чутливість у порівнянні із шаром нанорозмірного МШГ та складає 5 та 20 %, відповідно за температури 300 К. Проте, разом із цим у другому випадку величина шуму дещо вища. Для підтвердження збереження структурної досконалості малих фрагментів МШГ після ультразвукової обробки було проведено дослідження структури методом Раманівської спектроскопії.

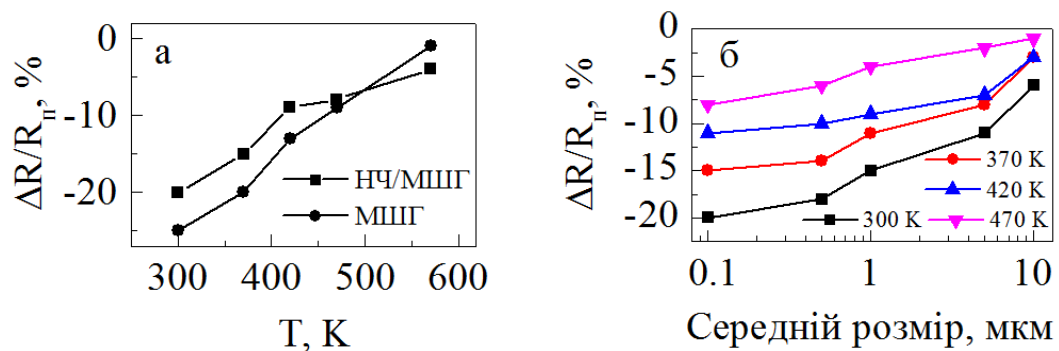


Рис. 4.27. Залежність чутливості від температури для плівки МШГ без (а, ■) та після декорування НЧ NiFe_2O_4 (а, ●) та від чутливості від середнього розміру фрагментів МШГ при різних робочих температурах (б)

Більш детально дана методика описана у пункті 2.1.6. Результати досліджень приведені на рис. 4.28. Із рисунку можна бачити, що на спектрах отриманих із області площини фрагментів МШГ (рис. 4.28, а точка А) майже відсутній D пік, що відповідає за наявність дефектів у структурі. З іншого боку, спектр отриманий із краю фрагмента МШГ (рис. 4.28 а точка Б) містить значно інтенсивніший D пік. У випадку шарів сформованих із малих фрагментів (рис. 4.28 а точка В) D пік має навіть більшу інтенсивність оскільки максимально з'юстований лазерний промінь має діаметр порядку 300-500 нм. Враховуючи середні латеральні розміри малих фрагментів МШГ порядку 100-300 нм, на таку площу припадає достатня кількість крайових дефектів для формування чіткого D

піку. Наяконець, спектр отриманий від фрагменту МШГ розміри якого перевищують діаметр пучка лазерного променя також не містить D піку. Це підтверджує збереження досконалої структури фрагментів МШГ після ультразвукової обробки незалежно від тривалості її проведення, а підвищення газової чутливості обумовлено збільшенням кількості крайових дефектів у результаті подрібнення МШГ. У наших дослідженнях декорування поверхні МШГ наночастинками NiFe_2O_4 покращило чутливість до газу NO_2 майже на 40% (рис. 4.27 а). Для пояснення цього ефекту було використано фізичні основи газової чутливості датчиків на основі напівпровідникових оксидів металів [214].

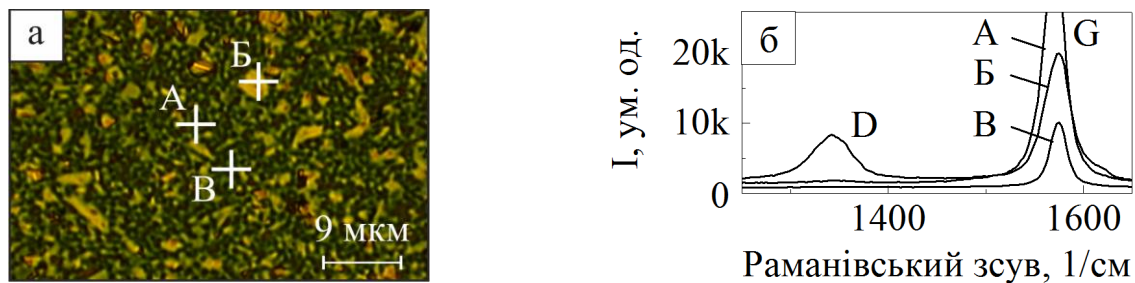


Рис. 4.28. Раманівська спектроскопія шарів МШГ сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт із використанням розчину великих та малих фрагментів

Без декорування поверхні графену оксидними НЧ, детектування газу NO_2 обумовлено захопленням електронів графену, внаслідок чого його провідність зростає (опір знижується). Після декорування графену наночастинками оксидних металів важливу роль починають відігравати процеси хемосорбції кисню. Молекули кисню адсорбуються на поверхні напівпровідникових НЧ захоплюючи електрони із їх зони провідності. Як результат, на поверхні НЧ формуються адсорбенти у формі молекулярного (O_2^-) і атомного (O^- , O^{2-}) кисню. Це приводить до підвищення концентрації дірок, що виступають у якості основних носіїв заряду у графені. Як наслідок величина електричного опору падає. Адсорбований кисень надалі виступає у якості додаткових центрів адсорбції газу NO_2 збільшуючи концентрацію дірок і знижуючи електричний опір системи. Така тенденція зберігається до температури 420 К. При вищих температурах описаний

механізм детектування газу NO_2 перестає домінувати, внаслідок чого чутливість структур із декоруванням наночастинками знижується.

Висновки до розділу 4

1. Проаналізовані експериментальні залежності магнітоопору масивів наночастинок у провідній матриці та встановлено зв'язок з особливостями структурно-фазового стану та умовами температурної обробки.

2. Встановлено, що термообробка масивів наночастинок Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 і NiFe_2O_4 за температури $T_B = 1100 \text{ K}$ приводить до формування частинок із залізним ядром та оксидною оболонкою. Після термообробки провідної матриці Ag при $T_B = 600 \text{ K}$ спостерігається формування мережових наноструктур, що приводить до збільшення площі меж поділу між феромагнітним та немагнітним матеріалом і, як наслідок, підвищення величини магнітоопору.

3. Дослідження магніторезистивних властивостей показали:

– на лінійній ділянці залежності магнітоопору величина гістерезису у циклах розмагнічення-намагнічення залежить від типу НЧ. Найменший гістерезис порядку 0,3 % показують однокомпонентні НЧ Fe_3O_4 .

– максимальна величина магнітного поля до якої зберігається лінійність залежностей магнітоопору значно нижча у випадку однокомпонентних НЧ, і складає 450 мТ для Fe_3O_4 та 700 мТ для CoFe_2O_4 і NiFe_2O_4 .

4. Встановлено, що чутливість шарів мультишарового графену до газу NO_2 залежить від ступеня його дефектності. Термообробка за температури $T_B = 1100 \text{ K}$ знижує чутливість від 15 до 25%, а величину електричного опору від 2 МОм до 10 кОм у результаті заліковування дефектів та видалення ПАР.

5. Показано, що декорування таких шарів масивами НЧ NiFe_2O_4 підвищує чутливість до газу NO_2 на 40%. Високі робочі температури прискорюють процеси десорбції газу, внаслідок чого величина чутливості та час відновлення знижуються. Проведені вимірювання чутливості до газу NO_2 за температур до 470 К показали зменшення часу відновлення у три рази разом із зниженням чутливості майже вдвічі.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана задача стосовно встановлення особливостей магніторезистивних, оптичних властивостей та газової чутливості упорядкованих масивів НЧ у провідній металевій матриці або мультишарового графену. Вирішене питання впливу температури відпалювання на структурно-фазовий стан наночастинок та робочі характеристики наноприладових систем на їх основі (магнітоопір, коерцитивність, газова чутливість). У роботі отримані такі наукові й практичні результати.

1. Вивчено особливості динаміки формування УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 та шарів МШГ на підкладках $\text{SiO}_2(500 \text{ нм}) / \text{Si}(001)$, що формувалися методами спін-коатингу та Ленгмюра – Блоджетт:

– у результаті дослідження впливу швидкості обертання спін-коатера та концентрації НЧ у розчині на їх розподіл на підкладці SiO_2 було встановлено, що збільшення швидкості обертання спін-коатера при постійній концентрації НЧ у розчині приводить до дефрагментації суцільного шару УМНЧ та формування мережевих і кластерних наноструктур;

– початок дефрагментації суцільних шарів УМНЧ отриманих методом спін-коатингу спостерігається при значеннях концентрації НЧ у розчині від 25 до 100 мкг/мл та величини швидкості обертання спін-коатера від 10 до 75 об/хв відповідно;

– ефективне видалення поверхнево-активних речовин із поверхні сформованих УМНЧ можливе за температурної обробки при $T_B = 600 \text{ К}$, про що свідчать зміни оптичних властивостей і параметрів змочування зразків.

2. У результаті дослідження структурно-фазового стану масивів НЧ Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 після проведення температурної обробки в умовах вакууму показано, що за температури $T_s = 1100 \text{ К}$ формуються переважно НЧ із залізним ядром та оксидною оболонкою $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3. На основі аналізу впливу товщини провідної немагнітної матриці Ag та її температурної обробки на магніторезистивні властивості наноприладових

систем встановлено, що відпал провідної немагнітної матриці Ag при $T_B = 600$ К приводить до збільшення величини магнітоопору у 2-3 рази, через збільшення площі меж поділу НЧ/провідна матриця. Подальше зниження величини магнітоопору від 12 до 2% із збільшенням товщини провідної матриці Ag від 5 до 20 нм пояснюється шунтуванням меж поділу НЧ/провідна матриця із спін-залежним розсіюванням електронів.

4. Уперше показана можливість використання шару мультишарового графену як провідної немагнітної матриці та досліджено магніторезистивні властивості наноструктур типу МШГ/МНЧ/МШГ/П. Установлено, що магнітоопір у таких системах обумовлений спін-залежним розсіюванням електронів на межах поділу фрагментів МШГ і магнітних НЧ. Після термообробки структури за температури $T_B = 1100$ К величина зміни магнітоопору становила порядку 3% тоді як без термообробки зміна магнітоопору помічена не була.

5. У результаті дослідження впливу температурної обробки шару МШГ на його електрофізичні властивості було показано, що термообробка за температури $T_B = 1100$ К приводить до зниження величини електричного опору на 3 порядки від 2 МОм до 10 кОм та зниження чутливості до газу NO_2 майже вдвічі – від 25 до 15%, що обумовлено видаленням ПАР та заліковуванням дефектів у площині фрагментів мультишарового графену.

6. Уперше проаналізований процес декорування шару мультишарового графену масивами наночастинок NiFe_2O_4 показав можливість покращення чутливості таких структур до газу NO_2 на 40%, що обумовлено іонсорбцією кисню на поверхні НЧ, який надалі відіграє роль додаткових центрів адсорбції молекул газу NO_2 .

7. Розрахунки на основі модифікованої феноменологічної моделі електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів підтверджують залежність магніторезистивних властивостей приладових структур типу НЧ/ПМ/П від товщини провідної матриці й умов термообробки, що добре узгоджується з експериментальними даними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Magnetic Iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.] // *Chem. Rev.* – 2008. – V.108, №6. – P.2064 – 2110.
2. Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye / Poedji Loekitowati Hariani, Muhammad Faizal, Ridwan [et al.] // *Int. J. Environ. Sci. Dev.* – 2013. – V.4, №3. – P.336 – 340.
3. Coprecipitation of oxalates: an easy and reproducible wet-chemistry synthesis Route for transition-metal ferrites / Stefano Diodati, Luca Nodari, Marta Maria Natile [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V.2014, №5. – P.875 – 887.
4. NiFe₂O₄ ultrafine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying / Y. Shi, J. Ding, X. Liu [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V.205, №2-3. – P.249 – 254.
5. Pauline S. Synthesis and characterization of highly monodispersive CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles by hydrothermal chemical route / S. Pauline, A. Persis Amaliya // *Arch. Appl. Sci. Res.* – 2011. – V.3, №5. – P.213 – 223.
6. Controlled synthesis of CoFe₂O₄ nano-octahedra / Andre-Luis Lopes-Moriyama, V. Madigou, Carlson Pereira De Souza [et al.] // *Powder Technology, Elsevier.* – 2014. – V.256. – P.482 – 504.
7. A facile hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ submicron octhedra in glycerol/water mixture solvent / Liu Haiyang, Xu Renxin, Ding Jie [et al.] // <http://www.paper.edu.cn>.
8. Pervaiz E. Hydrothermal synthesis and characterization of CoFe₂O₄ nanoparticles and nanorods / Erum Pervaiz, I.H. Gul, Humaira Anwar // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2013. – V.26, №2. – P.415 – 424.
9. Magnetic field assisted hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanowires / N.S. Gajbhiye, S. Srivastava, S. Kurian, [et al.] // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2010. – V.200, №7. – P.072093–1 – 072093–4.
10. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach / Shouhu Xuan, Lingyun Hao, Wanquan Jiang [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V.308, №2. – P.210 – 213.

11. Hydrothermal synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ composites and investigation of electrochemical performances for energy storage applications / Sanjit Saha, Milan Jana, Pranab Samanta [et. al] // RSC Adv. – 2014. – V.4. – P.44777 – 44785.
12. Langevin D. Micelles and microemulsions / D. Langevin // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1992. – V.43. – P.341 – 369.
13. Moumen N. Control of the size of Cobalt Ferrite magnetic fluid / N. Moumen, M. P.Pileni // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100, №5. – P.1867 – 1873.
14. Ultrafine NiFe_2O_4 powder fabricated from reverse microemulsion process / Jiye Fang, Narayan Shama, Le Duc Tung [et al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – V.93, №10. – P.7483 – 7485.
15. Synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4 nanocrystals in reverse microemulsion at room temperature / J. J. Hao, H. L. Chen, C. L. Ren [et. al] // Mater. Res. Innov. – 2010. – V.14, №4. – P.324 – 326.
16. Lavela P. CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 synthesized by sol–gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries / P. Lavela, J.L. Tirado // J. Power Sources. – 2007. – V.172, №1. – P.379 – 387.
17. Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties / O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang [et. al] // Superlattice. Microst. – 2012. – V.52, №4. – P.793 – 799.
18. Derjaguin B.V. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes / B.V. Derjaguin, Landau L. // Prog. Surf. Sci. – 1993. – V.43, №1-4. – P.30 – 59.
19. Verwey E. J. W. Theory of the stability of lyophobic colloids / E. J. W. Verwey, Overbeek J. T. G. // J. Phys. Chem. – 1947. – V.51, №3. – P.631 – 636.
20. Jenkins P. Depletion flocculation in colloidal dispersions / Paul Jenkins, Martin Snowden // Adv. Colloid. Interface Sci. – 1996. – V.68. – P.57 – 96.
21. Zhao S.-Y. Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 and their surface modification by surfactant adsorption / Shi-Yong Zhao, Don Keun Lee, Chang Woo Kim // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – V.27, №2. – P.237 – 242.
22. Dozier D. Synthesis of Iron Oxide nanoparticles with biological coatings / David

- Dozier, Soubantika Palchoudhury, Yuping Bao // JOSHUA. – 2010. – V.7. – P.16 – 18.
23. McBain S.C. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery / S. C. McBain, H. HP. Yiu, J. Dobson // *Int. J. Nanomedicine*. – 2008. – V.3, №2. – P.169 – 180.
24. Vestal C.R. Magnetic couplings and superparamagnetic properties of spinel ferrite nanoparticles: PhD thesis / Christy Riann Vestal // Georgia Institute of Technology. – Atlanta, 2004. – 256 p.
25. Ionic crystals – http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
26. Synthesis of core/shell spinel ferrite/carbon nanoparticles with enhanced cycling stability for lithium ion battery anodes / Yun-Ho Jin, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim [et al.] // *Nanotechnology*. – 2012. – V.23, №12. – P.125402–1 – 125402–6.
27. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.563. – P.6 – 11.
28. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nano-octahedrons by EDTA-assisted hydrothermal method / Nermin Kasapoglu, Abdulhadi Baykal, Muhammet S. Toprak [et al.] // *Turk. J. Chem.* – 2007. – V.31, №6. – P.659 – 666.
29. Soldano C. Production, properties and potential of graphene / Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin // *Carbon*. – 2010. – V.48, №8. – P.2127 – 2150.
30. Graphene prepared by one-pot solvent exfoliation as a highly sensitive platform for electrochemical sensing / Can Wu, Qin Cheng, Kangbing Wu [et. al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2014. – V.825. – P.26–33.
31. Large scale production of highly-qualified graphene by ultrasonic exfoliation of expanded graphite under the promotion of (NH₄)₂CO₃ decomposition / Yunwei Wang, Xili Tong, Xiaoning Guo [et. al.] // *Nanotechnology*. – 2013. – V.24, №47. – P.475602–1 – 475602–23.
32. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / Keith R. Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2014. – V.13, №6. – P.624 – 630.
33. Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Intercalated Graphite / Ming Zhou, Tian Tian, Xuanfu Li [et. al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V.9. – P.810 –

820.

34. Expanded graphite/phenolic resin-based carbon composite adsorbents for postcombustion CO₂ capture / [Yonggang Jin, Chi P. Huynh, Stephen C. Hawkinsc, Shi Su] // RSC Adv. – 2015. – V.5. – P.62604 – 62610.
35. Compton O.C. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials / Compton O. C., Nguyen S. T. // Small. – 2010. – V.6, №6. – P.711–1 – 711–23.
36. Mao S. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress / Shun Mao, Haihui Pu, Junhong Chen // RSC Adv. – 2012. – V.2, №7. – P.2643 – 2662.
37. The chemistry of graphene oxide / [Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff] // Chem. Soc. Rev. – 2010. – V.39, №1. – P.228 – 240.
38. Chua C. K. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint / Chua C. K., Pumera M. // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V.43, №1. – P.291 – 312.
39. Pei S. The reduction of graphene oxide / Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng // Carbon. – 2012. – V.50, №9. – P.3210 – 3228.
40. Dongzhi Z. Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer-by-layer nano self-assembly / Zhang Dongzhi, Jun Tong, Bokai Xia // Sens. Actuat. B. – 2014. – V.197. – P.66 – 72.
41. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide / Syed Muhammad Hafiz, Richard Ritikos, Thomas James Whitcher [et. al.] // Sens. Actuat. B. – 2014. – V.193. – P.692 – 700.
42. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications / Zheng Bo, Xiaorui Shuai, Shun Mao [et. al.] // Sci. Rep. – 2014. – V.4. – P.4684–1 – 4684–8.
43. Abideen Z.U. An ultra-sensitive hydrogen gas sensor using reduced graphene oxide-loaded ZnO nanofibers / Zain Ul Abideen, Hyoun Woo Kim, Sang Sub Kim // Chem. Commun. – 2015. – V.51. – P.15418 – 15421.
44. Reduced graphene oxide and graphene composite materials for improved gas sensing at low temperature / Alexander Zopfl, Michael-Maximilian Lemberger, Matthias Konig [et. al.] // Faraday Discuss. – 2014. – V.173. – P.403–1 – 403–14.

45. Graphenes – <https://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/Pages/Subpages%20of%20Functional%20Materials/Graphenes.aspx>
46. Chen H. Effect of structure on the tribology of ultrathin graphene and graphene oxide films / Hang Chen, Tobin Filletter // *Nanotechnology*. – 2015. – V.26, №13. – P.135702–1 – 135702–11.
47. Ferrari A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / Andrea C. Ferrari, Denis M. Basko // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – V.8. – P.235 – 246.
48. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / Andrea C. Ferrari // *Solid State Commun.* – 2007. – V.143, №.1-2. – P.47 – 57.
49. Grosso D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation / David Grosso // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21, №43. – P.17033 – 17038.
50. Hall D.B. Spin coating of thin and ultrathin polymer films / David B. Hall, Patrick Underhill, John M. Torkelson // *Polymer Engineering and Science*. – 1998. – V.38, №12. – P.2039 – 2045.
51. Layer-by-layer spray deposition and unzipping of single-wall carbon nanotube-based thin film electrodes for electrochemical capacitors / Chun Huang, Nicole Grobert, Andrew A.R. Watt [et. al.] // *Carbon*. – 2013. – V.61. – P.525 – 536.
52. Advancing spray deposition for low-cost solar cell production / K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert [et. al.] // *Solar and Alternative Energy*. – 2009. – SPIE Newsroom.
53. Gennes P.G. Deposition of Langmuir–Blodgett layers / P.G. de Gennes // *Colloid. Polym. Sci.* – 1986. – V.264, №5. – P.463 – 465.
54. Cote L.J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers / Laura J. Cote, Franklin Kim, Jiaying Huan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131, №3. – P.1043 – 1049.
55. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films / Xiaolin Li, Guangyu Zhang, Xuedong Bai [et. al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3, №9. – P.538 – 542.

56. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays / M. J. Benitez, D. Mishra, P. Szary [et. al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – V.23, №12. – P.126003–1 – 126003–12.
57. Shukla N. Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects / Nisha Shukla, Joachim Ahner, Dieter Weller // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.272-276. – P.E1349 – E1351.
58. Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by Langmuir-Blodgett assembly / Ho Kwon Kim, Cecilia Mattevi, Hyun Jun Kim [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №24. – P.12365 – 12374.
59. Goki E. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / Eda Goki, Giovanni Fanchini, Manish Chhowalla // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3. – P.270 – 274.
60. Harnessing the influence of reactive edges and defects of graphene substrates for achieving complete cycle of room-temperature molecular sensing / Lakshman K. Randeniya, Hongqing Shi, Amanda S. Barnard [et. al.] // *Small.* – 2013. – V.9, №23. – P.3993 – 3999.
61. Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2D arrays and powders / Solenne Fleutot, Gareth L. Nealon, Matthias Pauly [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №4. – P.1507 – 1516.
62. Rishi R. Wettability of Graphene / Raj Rishi, Shalabh C. Maroo, Evelyn N. Wang // *Nano Lett.* – 2013. – V.13, №4. – P.1509 – 1515.
63. Facile preparation of graphene-Fe₃O₄ nanocomposites for extraction of dye from aqueous solution / [L. Wei, Yao Wu, Jie Chen, Yue Yang] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V.16, №4. – P.609 – 615.
64. Hongkun H. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional Graphene nanosheets coated with high-density Fe₃O₄ nanoparticles / He Hongkun, Chao Gao // *Appl. Mater. Inter.* – 2010. – V.2, №11. – P.3201 – 3210.
65. Depositing Au nanoparticles onto Graphene sheets for simultaneous electrochemical detection ascorbic acid, dopamine and uric acid / [Chunyan Wang, Fucheng Ye, Hongfu Wu, Yong Qian] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – V.8, №2. – P.2440 – 2448.

66. Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition / Kwanpyo Kim, Han-Bo-Ram Lee, Richard W. Johnson [et. al.] // Nat. Commun. – 2014. – V.5. – P.4781–1 – 4781–9.
67. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices / Shouheng Sun, C. B. Murray, Dieter Weller [et. al.] // Science. – 2000. – V.287, №5460. – P.1989 – 1992.
68. Nanocomposite Co/SiO₂ soft magnetic materials / Y.D. Zhan, S.H. Wang, D.T. Xiao [et. al.] // IEEE Trans. Magn. – 2001. – V.37, №4. – P.2275 – 2277.
69. Magnetic domain percolation of Co_x(SiO₂)_{100-x} granular films / [S. Asakura, S. Ishio, A. Okada, H. Saito] // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – V.240, №1-3. – P.485 – 487.
70. Xiao J.Q. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems / John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, C. L. Chien // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68, №25. – P.3749 – 3752.
71. Camley R.E. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling / R. E. Camley, J. Barnas // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V.63, №6. – P.664 – 667.
72. Levy P.M. Electrical conductivity of magnetic multilayered structures / Peter M. Levy, Shufeng Zhang, Albert Fert // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V.65, №13. – P.1643 – 1646.
73. Roughness and giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices / Eric E. Fullerton, David M. Kelly, J. Guimpel [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V.68, №6. – P.859 – 862.
74. Wang J.Q. Investigation of giant magnetoresistance in concentrated and nanostructured alloys / Jian-Qing Wang, Peng Xiong, Gang Xiao // Phys. Rev. B. – 1993. – V.47, №13. – P.8341 – 8344.
75. Giant magnetoresistance in magnetic granular alloys / [Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue, S. Maekawa] // Phys. Rev. B. – 1994. – V.49, №18. – P.12831 – 12834.
76. High-frequency magnetic properties in metal–nonmetal granular films / [S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, T. Masumoto] // J. Appl. Phys. – 1996. – V.79, №8. – P.5130 – 5135.
77. High resistive nanocrystalline Fe-M-O (M=Hf, Zr, rare-earth metals) soft magnetic films for high-frequency applications / [Y. Hayakawa, A. Makino, H. Fujimori, A. Inoue] // J. Appl. Phys. – 1997. – V.81, №8. – P.3747 – 3752.

78. Co-Zr-O nano-granular thin films with improved high frequency soft magnetic properties / Ohnuma S., Lee H.J., Kobayashi N. [et. al.] // IEEE Trans. on Magn. – 2001. – V.37, №4. – P.2251 – 2254.
79. Singh A.P. Conducting Multiphase Magnetic Nanocomposites for Microwave Shielding Application / Avanish Pratap Singh, Monika Mishra, S.K. Dhawan: editors Julian Maria Gonzalez Estevez // Chapter in book “Nanomagnetism”. – 2014. – P.246 – 277.
80. Granitzer P. Physical properties of semiconducting/magnetic nanocomposites / Petra Granitzer, Rumpf Klemens // Front. Mater. – 2015. – V.2, №4. – 8pp.
81. Liu X.-M. Magnetic properties of Ni ferrite nanocrystals dispersed in the silica matrix by sol-gel technique / Xian-Ming Liu, Shao-Yun Fu, Chuan-Jun Huang // J. Magn. Mater. – 2004. – V.281, №2-3. – P.234 – 239.
82. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V.61, №21. – P.2472 – 2475.
83. Parkin S.S.P. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers / S. S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V.66, №16. – P.2152 – 2155.
84. Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe/Cu multilayers / F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca [et. al.] // Phys. Rev. B. – 1991. – V.44, №10. – P.5355 – 5357.
85. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers / W. P. Pratt, Jr., S.-F. Lee [et. al.] // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V.66, №23. – P.3060 – 3063.
86. High-frequency response and voltage noise in magnetic nanocomposites / N.A. Buznikov, I.T. Iakubov, A.L. Rachmanov, K.I. Kugel, A.O. Sboychakov: editor Feodor Kusmartsev // Chapter in book “Condensed Matter Theories”. – 2014. – V.24. – P.284 – 301.
87. Klabunde K.J. Nanoscale Materials in Chemistry / Kenneth J. Klabunde, Ryan M. Richards. – New York: Wiley, 2001. – 169 p.
88. Kirschvink J.L. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism / Joseph L. Kirschvink, Douglas S. Jones, Bruce J. MacFadden. – New York: Springer Science and Business Media, 2013. – V.5. – 704 p.

89. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film / V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, S.N. Polyakov [et. al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.569. – P.58 – 61.
90. Kooti M. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles by combustion method / M. Kooti, A. Naghdi Sedeh // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2013. – V.29, №1. – P.34 – 38.
91. Long G.J. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry / G.J Long, F. Grandjean. – New York: Springer Science and Business Media, 1984. – V.1. – 644 p.
92. Coey J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials / J. M. D. Coey. – New York: Cambridge University Press, 2010. – 614 p.
93. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method / Lijun Zhao, Hongjie Zhang, Yan Xing [et. al.] // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V.181, №2. – P.245 – 252.
94. Dc and high frequency magnetic properties of nanopatterned CoFe₂O₄ arrays fabricated using sol-gel precursors / Goutam Sheet, Alexandra R. Cunliffe, Erik J. Offerman [et. al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.107, №10. – P.104309–1 –104309–6.
95. Magnetic properties of ordered and disordered spinel-phase ferrimagnets / Matthew A. Willard, Yuichiro Nakamura, David E. Laughlin [et. al] // *J. Am. Ceram. Soc.* –1999. – V.82, №12. – P.3342 – 3346.
96. Nejati K.Y. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method / Y. Kamellia Nejati, Rezvanh Zabihi // *Chemistry Central.* – 2012. – V.6. – P.23 – 27.
97. Synthesis and magnetic properties of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route/ K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanain [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V.308, №2. – P.289 – 295.
98. Blocking Temperature – http://www.science20.com/mei/blog/blocking_temperature
99. Hsu J.-H. Anomalous positive magnetoresistance in Fe₃O₄-Ag composite films / Jen-Hwa Hsu, Shang-Yu Chen, Ching-Ray Chang // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V.242-245, №2. – P.479 – 481.
100. Magnetoresistive properties of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in a Cu matrix / S. A.

- Nepijko, H. J. Elmers, G. Schönhense, M. H. Demydenko, S. I. Protsenko, D. M. Kostyuk // *Appl. Phys. A.* – 2013. – V.112, №2. – P.463 – 467.
101. Nitric dioxide and acetone sensors based on Iron Oxide nanoparticles / Ivanco J., Luby S., Jergel M. [et. al.] // *Sensor Lett.* – 2013. – V.11, №12. – P.2322 – 2326.
102. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2007. – V.6. – P.652 – 655.
103. Graphene-based gas sensor: metal decoration effect and application to a flexible device / Byungjin Cho, Jongwon Yoon, Myung Gwan Hahm [et. al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V.2, №27. – P.5280 – 5285.
104. Reduced Graphene oxide molecular sensors / Jeremy T. Robinson, F. Keith Perkins, Eric S. Snow [et. al.] // *Nano Lett.* – 2008. – V.8, №10. – P.3137 – 3140.
105. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et. al.] // *Science.* – 2004. – V.306, №5696. – P.666 – 669.
106. Intrinsic response of Graphene vapor sensors / Yaping Dan, Ye Lu, Nicholas J. Kybert [et. al.] // *Nano Lett.* – 2009. – V.9, №4. – P.1472 – 1475.
107. Practical chemical sensors from chemically derived graphene / Jesse D. Fowler, Matthew J. Allen, Vincent C. Tung [et. al.] // *ACS Nano.* – 2009. – V.3, №2. – P.301 – 306.
108. Reduced graphene oxide molecular sensors / Jeremy T. Robinson, F. Keith Perkins, Eric S. Snow [et. al.] // *Nano Lett.* – 2008. – V.8, №10. – P.3137 – 3140.
109. Highly selective gas sensor arrays based on a thermally reduced graphene oxide / Alexey Lipatov, Alexey Varezchnikov, Peter Wilson [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №12. – P.5426 – 5434.
110. Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene / Min Gyun Chunga, Dai Hong Kimb, Hyun Myoung Leec [et. al.] // *Sensor. Actuat. B: Chem.* – 2012. – V.166-167. – P.172 – 176.
111. Preparation, characterization and NH₃-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material / Xiaoqing Zhou, Xiaolin Wang, Bin Wang [et. al.] // *Sensor. Actuat. B: Chem.* – 2014. – V.193. – P.340 – 348.
112. Hydrogen gas sensor based on metal oxide nanoparticles decorated graphene transistor /

- Zhangyuan Zhang, Xuming Zou, Lei Xu [et. al.] // *Nanoscale*. – 2015. – V.7, №.22 – P.10078 – 10084.
113. Palladium-decorated Hydrogen-gas sensors using periodically aligned graphene nanoribbons / Yusin Pak, Sang-Mook Kim, Huisu Jeong [et. al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V.6, №15. – P.13293 – 13298.
114. ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature / Gaurav Singh, Anshul Choudhary, D. Haranath [et. al.] // *Carbon*. – 2012. – V.50, №2. – P.385 – 394.
115. Enhanced room temperature sensing of Co_3O_4 -intercalated reduced graphene oxide based gas sensors / Ning Chen, Xiaogan Li, Xueyan Wang [et. al.] // *Sensor. Actuat. B: Chem*. – 2013. – V.188. – P.902 – 908.
116. Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO_2 nanotubes / Min-Hyun Seo, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida [et. al.] // *Sensor. Actuat. B: Chem*. – 2009. – V.137, №2. – P.513 – 520.
117. Lee J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview / Jong-Heun Lee // *Sensor. Actuat. B: Chem*. – 2009. – V.140, №1. – P.319 – 336.
118. Tiemann M. Porous metal oxides as gas sensors / Michael Tiemann // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – V.13, №.30. – P.8376 – 8388.
119. Shimizu Y. Meso- to macro-porous oxides as semiconductor gas sensors / Yasuhiro Shimizu, Takeo Hyodo, Makoto Egashira // *Catal. Surveys Asia*. – 2004. – V.8, №2. – P.127 – 135.
120. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction / Yongye Liang, Yanguang Li, Hailiang Wang [et. al.] // *Nat. Mater*. – 2011. – V.10, №10. – P.780 – 786.
121. Stable Cu_2O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H_2S gas sensing with ultrahigh sensitivity / Lisha Zhou, Fangping Shen, Xike Tian [et. al.] // *Nanoscale*. – 2013. – V.5, №4. – P.1564 – 1569.
122. Reduced Graphene Oxide Conjugated Cu_2O Nanowire Mesocrystals for High-Performance NO_2 Gas Sensor / Suzi Deng, Verawati Tjoa, Hai Ming Fan [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc*. – 2012. – V.134, №10. – P.4905 – 4917.

123. Liu Y. Biological and chemical sensors based on graphene materials / Yuxin Liu, Xiaochen Dong, Peng Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V.41, #6. – P.2283 – 2307.
124. Composites of aminodextran-coated Fe₃O₄ nanoparticles and graphene oxide for cellular magnetic resonance imaging / Weihong Chen, Peiwei Yi, Yi Zhang [et. al.] // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V.3, #10. – P.4085 – 4091.
125. Electrochemical DNA sensor by the assembly of graphene and DNA-conjugated gold nanoparticles with silver enhancement strategy / [Lei Lin, Yang Liu, Longhua Tang, Jinghong Li] // *Analyst.* – 2011. – V.136, #22. – P.4732 – 4737.
126. Srivastava J. K. Electrical conductivity of silicon dioxide thermally grown on silicon / J. K. Srivastava, M. Prasad, J. B. Wagner Jr. // *J. Electrochem. Soc.* – 1985. – V.132, №4. – P.955 – 963.
127. Rao D.V.S. TEM specimen preparation techniques / D.V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, C.J. Humphreys // *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education.* – 2010. – P.1232 – 1244.
128. Theory note 2. What and why: Langmuir-Blodgett films – <http://www.biolinscientific.com/>
129. Application note 9. Imaging the structure of thin films: Brewster angle microscopy – <http://www.biolinscientific.com/>
130. Sahu N. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review / Niranjana Sahu, B Parija, S Panigrahi // *Indian J. Phys.* – 2009. – V.83, №4. – P.493 – 502.
131. Проценко С.И. Программное обеспечение для распознавания и анализа дифракционных картин полученных методом просвечивающей электронной микроскопии / Проценко С.И, Костюк Д.Н.// Сборник трудов конференции [«Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии NationalInstruments»], (Москва, 3-4 декабря 2010 г.). – М.: РУДН, 2010. – С.88-90.
132. Hirsch A. The era of carbon allotropes / Andreas Hirsch // *Nat. Mater.* – 2010. – V.9, №11. – P.868 – 871.

133. Ritter K.A. Characterization of nanometer-sized, mechanically exfoliated graphene on the H-passivated Si(100) surface using scanning tunneling microscopy / Kyle A. Ritter, Joseph W. Lyding // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P.015704–1 – 015704–6.
134. Femtosecond laser induced micropatterning of graphene film / Golap Kalita, Litao Qi, Yoshiharu Namba [et. al.] // *Mater. Lett.* – 2011. – V.65, №11. – P.1569 – 1572.
135. Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy / Dmytro Kostiuk, Michal Bodik, Peter Siffalovic, Matej Jergel, Yuriy Halahovets, Martin Hodas, Marco Pelletta, Michal Pelach, Martin Hulman, Zdenko Spitalsky, Maria Omastova, Eva Majkova // *J. Raman Spectrosc.* – 2015. – V.44, №4. – P.391 – 394.
136. Front Load Single Sensor – <http://products.inficon.com/>
137. Костюк Д.М. Автоматична система пошарового формування плівкових систем / Костюк Д.Н. // *Матеріали конференції [«Сучасні проблеми фізико-математичних наук та методики їх викладання»]*, (Ніжин, 14-15 березня 2012 р.). – Ніжин: НДУ, 2012. – С. 6-8.
138. Grunberg P. Layered magnetic structures in research and application / P. Grunberg // *Acta Mater.* – 2000. – V.48, №1. – P.239 – 251.
139. L. J. van der Pawu A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape / L. J. van der Pawu // *Philips Res. Repts.* – 1958. – V.13, №1. – P.1 – 9.
140. Balkonyi I. Electrodeposited multilayer films giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems / I. Balkonyi, L.Peter // *Prog. Mater. Sci.* – 2010. – V.55, №3. – P.107 – 245.
141. Костюк Д.Н. Программно-аппаратный комплекс для исследования магниторезистивных свойств в сменной геометрии поля / Д.Н. Костюк, М.Г. Демиденко, С.И. Проценко // *Сборник трудов конференции [«Образовательные, научные и инженерные приложения в LabVIEW и National Instruments»]*, (Москва, 8-9 декабря 2011 г.). – М.: РУДН, 2011. – С.493-495.
142. Архітектура шаблону програмування та його основні принципи використання – <http://expressionflow.com/2007/10/01/labview-queued-state-machine-architecture/>.

143. Суранов А.Я. LabVIEW 8.20: Справочник по функциям / А.Я. Суранов – М.: ДМК Пресс, 2007.– 536с.
144. Зленко В.О. Використання State Machine на базі черги як універсального патернгу програмування для побудови систем автоматизації наукового експерименту / В.О. Зленко, М.Г. Демиденко // Матеріали науково-практичної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету, (Суми, 21-24 квітня 2008 р.). – Суми: СумДУ, 2008.– С. 108-109.
145. Halahovets Y. Scanning magneto-optical Kerr microscope for studies of magnetic nanostructures: Autoref. Ph.D. Thesis / Yurii Halahovets // Comenius University in Bratislava. – Bratislava, 2009. – 19 p.
146. Tompkins H.G. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A user's guide / Harland G. Tompkins, William A. McGahan. – New York: John Wiley and Sons Inc., 1999. – 248p.
147. Guide to Using WVASE 32: Spectroscopic ellipsometry data acquisition and analysis software. – J.A. Woollam Co. Inc., 2008. – 675p.
148. Azzam R.M.A. Ellipsometry and Polarized Light / R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. – Amsterdam: North Holland Pub. Co., 1977. – 529p.
149. Dimension Edge Atomic Force Microscope System – http://www.bruker-axs.com/dimension_edge_atomic_force_microscope.html.
150. Zlenko V.A. Determination of the nanoparticle sizes using AFM images and simulation of their magneto-optical properties / V.A. Zlenko, M.H. Demydenko, S.I. Protsenko // J. Nano- Elec. Phys. – 2013. – V.5, №3. – P.03055–1 – 03055–7.
151. Scanning Electron Microscopy – http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
152. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / А.П. Крешков – М: Химия, 1999. – Т.3. – 246 с.
153. Borelectric heating elements – <http://www.tectra.de/heater.htm>.
154. O'Handley R.C. Modern magnetic materials – principles and applications / Robert C. O'Handley. – New York: John Wiley and Sons, Inc., 2000. – 768p.

155. Kostyuk D.M. The formation of massifs nanoparticles Au, Fe₃O₄, CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄ / D.M.Kostyuk, S.I.Protsenko, M.O. Shumakova [et. al.] // 3rd International research and practice conference [«NANO2015»], (Львів, 26-29 серпня 2015 р.). – Lviv: Eurosvit, 2015.
156. Костюк Д.М. Особливості розподілу масиву наночастинок Fe₃O₄ на вуглецевих підкладках / Д.М. Костюк, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко // Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [«Еврика-2013»], (Львів, 15-17 червня 2013 р.). – Львів: ЛНУ, 2013. – С. D10.
157. Особливості формування упорядкованих масивів наночастинок FeNi / [Д.М. Костюк, М.Г. Демиденко, А.А. Возний, О.М. Левченко] // Матеріали та програма науково-технічної конференції [«Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2013»], (Суми, 22-27 квітня 2013 р.). – Суми: СумДУ, 2013. – С. 122.
158. Проценко С.І. Феноменологічна модель електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів / С.І. Проценко, Л.В. Однодворець, І.В. Чешко // Вісник СумДУ. Серія «Фізика, математика, механіка». – 2008. – №1. – С.22-27.
159. Елисеєв А.А. Функциональные наноматериалы. (Под ред. Ю.Д. Третьякова) / Елисеєв А.А., Лукашин А.В.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456с.
160. Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method / Young-Kyu Hong, Hanchul Kim, Geunseop Lee [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V.80, №.5. – P.844 – 1572.
161. Heppes A. Some densest two-size disc packings in the plane / Aladar Heppes // Discrete Comput. Geom. – 2003. – V.30, №2. – P.241 – 262.
162. Костюк Д.М. Дослідження упорядкованих масивів наночастинок заліза як складової частини сенсорів магнітного поля / Д.М. Костюк, М.Г. Демиденко // Матеріали та програма науково-технічної конференції [«Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2012»], (Суми, 16-21 квітня 2012 р.). – Суми: СумДУ, 2012. – С. 116.
163. Lane J.M.D. Assembly of responsive-shape coated nanoparticles at water surfaces / J. Matthew D. Lane, Gary S. Grest // Nanoscale. – 2014. – V.6, №10. – P.5132 – 5137.

164. Hojati-Talemi P. Preparation of graphene nanowalls by a simple microwave-based method / Pejman Hojati-Talemi, George P. Simon // *Carbon*. – 2010. – V.48, №14. – P.3993 – 4000.
165. Deposition of few layer graphene nanowalls at the electrodes during electric field-assisted laser ablation of carbon in water / Giuseppe Compagnini, Marco Sinatra, Paola Russo [et. al.] // *Carbon*. – 2012. – V.50, №6. – P.2347 – 2374.
166. Uniform and enhanced field emission from chromium oxide coated carbon nanosheets / Hou K., Outlaw R. A., Wang S. [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.92, №13. – P.133112–1 – 133112–3.
167. Electrochemical properties of carbon nanowalls synthesized by HF-CVD / L. Giorgi, Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi [et. al.] // *Sensor. Actuat. B: Chem.* – 2007. – V.126, №1. – P.144 – 152.
168. Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer Graphene nanoflake films with sharp edge planes / Nai Gui Shang, Pagona Papakonstantinou, Martin McMullan [et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V.18, №21. – P.3506 – 3514.
169. Brewster angle microscopy study of a magnetic nanoparticle/polymer complex at the air/water interface / [Young Soo Kang, Subhash Risbud, John Rabolt, Pieter Stroeve] // *Langmuir*. – 1996. – V.12, №18. – P.4345 – 4349.
170. Костюк Д.М. Етапи формування плівок графену методом Ленгмюр–Блоджетт / Д.М. Костюк, О.О. Яців, О.В. Федірко // *Матеріали та програма науково-технічної конференції [«ФЕЕ-2015»], (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми: СумДУ, 2015. – С. 147.*
171. Leroy F. What is the Contact Angle of Water on Graphene? / Frederic Leroy // *Langmuir*. – 2013. – V.29, №5. – P.1457 – 1465.
172. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements / Andrew Kozbial, Zhiting Li, Caitlyn Conaway [et. al.] // *Langmuir*. – 2014. – V.30, №28. – P.8598 – 8606.
173. Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen / Dehui Deng, Liang Yu, Xiulian Pan [et. al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – V.47, №36. – P.10016 – 10018.

174. Chu Y. The size effect in mechanical properties of finite-sized graphene nanoribbon / Yanbiao Chu, Tarek Ragab, Cemal Basaran // *Comp. Mater. Sci.* – 2014. – V.81. – P.269 – 274.
175. Controlling defects in Graphene for optimizing the electrical properties of Graphene nanodevices / [Leonardo Vicarelli, Stephanie J. Heerema, Cees Dekker, Henny W. Zandbergen] // *ACS Nano.* – 2015. – V.9, №4. – P.3428 – 3435.
176. Optical Property Characterization of Novel Graphene-X (X=Ag, Au and Cu) Nanoparticle Hybrids / Sumit Ranjan Sahu, Mayanglambam Manolata Devi, Puspall Mukherjee [et. al.] // *J. Nanomater.* – 2013. – V.2013, №1. – P.1 – 9.
177. Kim P. Across the border / Philip Kim // *Nat. Mater.* – 2010. – V.9, №1. – P.792 – 793.
178. Hua Bai Functional composite materials based on chemically converted graphene / Hua Bai, Chun Li, Gaoquan Shi // *Adv Mater.* – 2011. – V.23, №9. – P.1089-1115.
179. Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications / [Bashar Issa, Ihab M. Obaidat, Borhan A. Albiss, Yousef Haik] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. – V.14, №11. – P.21266 – 21305.
180. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications / Sun Sheng-Nan, Wei Chao, Zhu Zan-Zan [et. al.] // *Chin. Phys. B.* – 2014. – V.23, №3. – P.037503–1 – 037503–19.
181. Nepijko S.A. Lorentz transmission electron microscopy of structured thin permalloy films / S.A. Nepijko, G. Schonhense // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V.96, №3. – P.671 – 677.
182. Micromagnetic study of flux-closure states in Fe dots using quantitative Lorentz microscopy / A. Masseboeuf, O. Fruchart, F. Cheynis [et. al.] // *Ultramicroscopy.* – 2012. – V.115. – P.26 – 34.
183. Magnetism of nanoscale Fe islands studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy / [A. Kubetzka, O. Pietzsch, M. Bode, R. Wiesendanger] // *Phys. Rev B.* – 2001. – V.63, №14. – P.140407-1 – 140407-4.
184. Gradmann U. In-plane magnetic surface anisotropies in Fe(110) / U. Gradmann, J. Korecki, G. Waller // *Appl. Phys. A.* – 1986. – V.39, №2. – P.101 – 108.

185. Magnetocrystalline volume and interface anisotropies in epitaxial films: Universal relation and Neel's model (invited) / G.Bayreuther, M.Dumm, B.Uhl [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – V.93, №10. – P.8230 – 8235.
186. Supported and embedded Fe nanoparticles: influence of the environment on shape and interface contributions to the magnetic anisotropy / A. Kleibert, F. Bulut, W. Rosellen [et. al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – V.211, №1. – P.012017-1 – 012017-7.
187. Elmers H. J. Magnetic anisotropies in Fe(110) Films on W(110) / H. J. Elmers, U. Gradmann // J. Phys.: Conf. Ser. – 1990. – V.51, №3. – P.255 – 263.
188. Магніторезистивні властивості масиву наночастинок заліза у провідній матриці / Д.М. Костюк, С.І. Проценко, Л.В. Однодворець, І.В. Чешко, І.Ю. Проценко // Ж. Нано- Електрон. Фіз.–2015.–Т.7, №4. – С.04039-1– 04039-7.
189. Thickness dependent magnetization states of Fe islands on W(110): From single domain to vortex and diamond patterns / M. Bode, A. Wachowiak, J. Wiebe [et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.84, №6. – P.948 – 950.
190. Костюк Д. Н. Магніторезистивні властивості упорядочених масивів наночастинок Fe_3O_4 та FeO / Д.Н. Костюк, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко // Матеріали Міжнародної кримської конференції [«Сrimiko-2012»], (Севастополь, 10-14 вересня 2012 р.). – Moscow: Weber Pub. Co., 2012. – С.739 – 740.
191. Костюк Д.М. Дослідження магнітоопору наночастинок FeO та Fe_3O_4 вбудованих у провідну матрицю Cu / Д.М. Костюк, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко // Матеріали XVI міжнародного молодіжного форуму [«Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке»], (Харьков, 17 – 19 апреля 2012 г.). – Харьков: ХНУРЕ, 2012. – Т.1. – С. 69-70.
192. Вплив провідної матриці Ag або Cu на характер магніторезистивних залежностей масивів наночастинок Fe_3O_4 / [Д.М. Костюк, С.І. Проценко, Н.І. Шумакова, О.П. Ткач] // Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [«Еврика-2015»], (Львів, 13-15 травня 2015 р.). – Львів: LNU, 2015. – С. А12.
193. Магніторезистивні та магнітооптичні властивості фрагментів спін-вентильних структур на основі впорядкованих масивів наночастинок Fe_3O_4 / [М. Г.

- Демиденко, Д. М. Костюк, С. І. Проценко, Н. І. Шумакова] // Журнал нано- та електронної фізики – 2014. – Т.6, №4. – С.04046-1 – 04046-4.
194. Core-shell structured nanowire spin valves / [Keith T. Chan, Christopher Doran, Erik G. Shipton, Eric E. Fullerton] // IEEE Trans. Magn. – 2010. – V.46, №6. – P.2209 – 2211.
195. Никитин. С.А. Гигантское магнитосопротивление / С.А.Никитин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, №2. – С.92-98.
196. Robust giant magnetoresistance sensors / К.-М.Н Lenssen, D.J Adelerhof, H.J Gassen [et. al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – V.85, №1-3. – P.1 – 8.
197. Daughton J.M. GMR applications / J.M. Daughton // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V.192, №2. – P.334 – 342.
198. Mi W.B. Dependence of magnetic properties on the film thickness and Pt atomic fraction of post-annealed $Fe_{1-x}Pt_x$ -C granular films on MgO(100) and $SiO_2/Si(100)$ substrates / W.B. Mi, J. Jin, H.L. Bai // J. Alloy. Compd. – 2011. – V.509, №1. – P.141 – 146.
199. Thin Al, Au, Cu, Ni, Fe, and Ta films as oxidation barriers for Co in air / L. Gan, R. D. Gomez, C. J. Powell [et. al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – V.93, №10. – P.8731 – 8733.
200. Graphene: synthesis, properties and application in transparent electronic devices / Pushpendra Kumar, Arun Kumar Singh, Sajjad Hussain [et. al.] // Rev. Adv. Sci. Eng. – 2013. – V.2, №4. – P.1 – 21.
201. Костюк Д. Магнітоопір масивів магнітних наночастинок Fe_3O_4 у провідній матриці мультишарового графену / Дмитро Костюк, Сергій Проценко // Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [«Еврика-2015»], (Львів, 13-15 травня 2015 р.). – Львів: LNU, 2015. – С. D10.
202. Balandin A.A. Low-frequency $1/f$ noise in graphene devices / Alexander A. Balandin // Nat. Nanotechnol. – 2013. – V.8, №8. – P.549 – 555.
203. Jiang D. Graphene chemistry: theoretical perspectives, first edition / De-en Jiang, Zhongfang Chen. – New York: John Wiley and Sons Inc., 2013. – P.183 – 207.

204. Flexible NO₂ gas sensor using multilayer graphene films by chemical vapor deposition / HongKyw Choi, Hu Young Jeong, Dae-Sik Lee [et. al.] // Carbon Letters. – 2013. – V.14, №3. – P.186 – 189.
205. Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ nanoparticle multilayers deposited by the Langmuir-Blodgett technique for gas sensors application / S. Capone, M. G. Manera, A. Taurino [et. al.] // Langmuir. – 2014. – V.30, №4. – P.1190 – 1197.
206. A highly sensitive gas sensor based on Pd-doped Fe₃O₄ nanoparticles for volatile organic compounds detection / Qingfeng Zhai, Bin Du, Rui Feng [et. al.] // Anal. Methods. – 2014. – V.6, №3. – P.886 – 892.
207. Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity / Geonyeop Lee, Gwangseok Yang, Ara Cho [et. al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – Advance Article
208. Bergmann K. Coverage-dependent spin reorientation transition temperature of the Fe double-layer on W(110) observed by scanning tunneling microscopy / K. Bergmann, M. Bode, R. Wiesendanger // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – V.305, №2. – P.279 – 283.
209. Spin-Polarized scanning tunneling spectroscopy of dislocation in Fe films on W(110) / M. Bode, K. von Bergmann, O. Pietzsch [et. al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. – V.304, №1. – P.1 – 5.
210. Morphological and magnetic analysis of Fe nanostructures on W(110) by using scanning tunneling microscopy and Lorentz microscopy / Erik D. Schaefer, Sergey V. Chernov, Alexey A. Sapozhnik, Dmytro M. Kostyuk, Anna V. Zaporozhchenko, Serhiy I. Protsenko, Matthias Bode, Sergej A. Nepijko, Hans-Joachim Elmers, Gerd Schonhense // Jpn. J. Appl. Phys. – 2016. – V.55, №2S. – P.02BC11–1 – 02BC11–6.
211. Decoration of atomic steps on (001)NaCl cleavage face during deposition of preformed Ag clusters / S. A. Nepijko, D. M. Kostyuk, S. I. Protsenko, W. Schulze, G. Schonhense // Appl. Phys. A. – 2013. – V.111, №1. – P.237 – 242.
212. Few-layer graphene Langmuir film decorated by Pd nanoparticles for NO₂ gas sensing / D. Kostiuk, S. Luby, M. Benkovicova, P. Siffalovic, K. Vegso, J. Ivanco, M. Jergel, E. Majkova // Book of abstracts of 12th International Conference on Nanosciences and

- Nanotechnologies [«NN15»], (Thessaloniki, 7-10 July 2015). – Thessaloniki. – 2015. – P5-21.
213. Магніторезистивні властивості спін-вентильних структур на основі Co та Cu або Au / [М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, Д.М. Костюк, І.В. Чешко] // Ж. нано- елект. фіз. – 2011. – Т.3, №4. – С.106 – 113.
214. Bochenkov V.E. Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures / V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev: editors Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn // Chapter in book “Metal oxide nanostructures and their applications”.– 2010.–№3.–P.31-52.
215. Проценко С.І. Феноменологічна модель електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів / С.І. Проценко, Л.В. Однодворець, І.В. Чешко // Вісник СумДУ. Серія «Фізика, математика, механіка». – 2008. – №1. – С.22 – 27.
216. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали. (Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта) / Бернштейн М.Л. – М.: МЕТАЛЛУРГИЗДАТ, 1983. – 368с.